



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée par :

Arthur LANTREIBECQ

Le 20 septembre 2018

Titre :

Détermination de la nature et de l'origine des défauts cristallins dans le silicium monolike

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED SDM : Physique de la matière - CO090

Unité de recherche :

CEA - INES & CEMES - CNRS

Directeurs de Thèse :

Pihan Etienne

Legros Marc

Monchoux Jean-Philippe

Jury :

Lebbou Kheirreddine - Rapporteur

Mangelinck-Noel Nathalie - Rapporteuse

Lay Philippe - Examineur

Camel Denis - Examineur

Lacaze Jacques - Examineur

Remerciements

Je remercie vivement Mr Lebbou Kheirreddine et Mme Mangelinck-Noel Nathalie d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail de thèse ainsi que le reste du jury pour avoir assisté à ma thèse et participer à une discussion enrichissante.

Je vais remercier Marc Legros pour m'avoir proposé cette thèse, pour sa rigueur et sa bonne humeur à toute épreuve. Ensuite Etienne Pihan ses discussions interminables en fin de journée et sa curiosité sans limite pour comprendre toujours plus. Enfin Jean-Phillipe Monchoux pour avoir co-dirigé cette thèse. Pour compléter un grand merci à tous les trois pour leurs soutiens, leur bienveillance et l'ensemble des apports professionnels comme personnels qu'ils ont pu me faire au cours de ma thèse.

Ensuite, à l'ensemble des personnes qui ont pu me côtoyer au cours de cette thèse dans les groupes avec qui j'ai travaillé : à l'équipe du LMPS qui m'a chaleureusement accueilli à Chambéry, à l'équipe de l'ESRF du BM05 avec qui j'ai découvert un des grands instruments, au groupe PPM avec lequel j'ai évolué à Toulouse, et à l'équipe de prépa qui m'a vu polir beaucoup de silicium.

Enfin, un grand merci à tous les non-permanents (même si je risque d'en oublier une bonne partie) qui ont dû me supporter mais aussi m'encourager. A ceux de Chambéry, Marc pour les sessions d'escalade et toutes les discussions de bureau, Quentin, Maxime et Dimitri pour m'avoir réappris à courir, un grand merci à Nicolas C pour son amour de la montagne et toutes les sessions de ski et de canyoning et à Vanessa à qui j'ai succédé sur ce sujet de thèse. A ceux de Toulouse, Max au baby, Ellie pour notre partage de bureau, Soumaya, Roberta, Winnie pour les pauses café partagées ensemble et Nicolas pour son soutien et sa gentillesse sans faille.

Et à ma chérie Pauline et à Elliott.

Introduction générale	5
Chapitre I. Bibliographie.....	11
I.1. Défauts du silicium	11
I.1.1. Chimie du liquide – Impuretés en solution, précipités et inclusions.....	11
I.1.2. Types de dislocations présentes dans le silicium.....	14
I.1.3. Joints de grains	15
I.1.4. Sous-joints de grains	16
I.1.5. Fautes d'empilement ou micromacles.....	17
I.1.6. Conclusions.....	18
I.2. Procédés d'élaboration de silicium photovoltaïque.....	18
I.2.1. Croissance Czochralski	18
I.2.2. Solidification dirigée.....	19
I.2.3. Solidification dirigée avec germe(s).....	21
I.2.4. Contrôle des propriétés photovoltaïques et caractérisation des défauts	25
I.3. Génération de défauts par contraintes thermomécaniques	28
I.3.1. Comportement mécanique macroscopique sous contraintes	28
I.3.2. Génération et mobilité des défauts sous contraintes	29
I.3.3. Simulations numériques et estimation des contraintes à l'échelle du lingot	34
I.4. Génération de défauts pendant la croissance cristalline monolike	37
I.4.1. Génération de dislocations de croissance et post-croissance	38
I.4.2. Génération de sous-joints de grains	38
I.1. Micromacles	40
I.5. Conclusions – objectifs de l'étude.....	41
Bibliographie	42
Chapitre II. Matériels et méthodes.....	47
II.1. Fours de croissance de lingot ML.....	47
II.1.1. Procédé d'élaboration d'un lingot monolike dans le cas du four GAIA.....	47
II.1.2. Spécificité des fours GAIA et SUSI	50
II.2. Caractérisation macroscopique des défauts.	52
II.2.1. Imageries en transmission infrarouge	52
II.2.2. Mesure de la durée de vie de porteurs (DDV)	53
II.2.3. Imagerie par Photoluminescence (PL)	54
II.2.4. Mesure de la résistivité	55

II.2.5.	Mesure FTIR	55
II.3.	Révélation des défauts cristallins par voie chimique	57
II.4.	EBSD.....	58
II.5.	Topographie aux rayons X en faisceau blanc	59
II.6.	Microscopie électronique en transmission (MET).....	60
II.6.1.	Généralités	60
II.6.2.	Observation des défauts au MET.....	61
II.6.3.	Préparation des échantillons MET.....	64
II.6.4.	Protocole de traction In-Situ	67
Bibliographie		70
Chapitre III.	Évaluation des contraintes thermomécaniques	71
III.1.	Modèle thermique 3D dynamique	72
III.1.1.	Description du four	72
III.1.2.	Modèle numérique.....	74
III.1.3.	Exportation des données du modèle thermique	77
III.2.	Résultats du modèle thermique	78
III.2.1.	Cas d'études.....	78
III.2.2.	Méthode de suivi de la vitesse et de marquage de l'interface	80
III.2.3.	Vitesse de fusion et de croissance	82
III.2.4.	Forme d'interface solide/liquide.....	84
III.2.5.	Température dans les germes pendant le segment de fusion	85
III.2.6.	Synthèse des résultats du modèle thermique	87
III.3.	Modèle des contraintes de Von Mises	87
III.3.1.	Hypothèses du modèle des contraintes d'origine thermique dans COMSOL	88
III.3.2.	Traitement des données utilisées par le modèle.....	89
III.4.	Résultats de simulation des contraintes de Von Mises	90
III.4.1.	Résultats des contraintes de Von Mises d'origine thermique au cours du cycle ..	91
III.4.2.	Résultats des contraintes de VM subies par les germes	93
III.5.	Conclusions du chapitre III	97
Bibliographie		98
Chapitre IV.	Evolution et composition des sous-joints de grains.....	101
IV.1.	Evolution des sous-joints de grains dans une brique	102

IV.1.1.	Evolution des défauts électriquement actifs	102
IV.1.2.	Evolution de l'ensemble des sous-joints avec la hauteur	108
IV.1.3.	Conclusion et discussion	116
IV.2.	Evolution d'un domaine de sous-joint avec la hauteur	116
IV.2.1.	Evolution d'un domaine de sous-joints de grains avec la hauteur.....	117
IV.2.2.	Evolution de l'orientation d'un sous-grain avec la hauteur	120
IV.2.3.	Conclusion intermédiaire.....	125
IV.3.	Identification de la microstructure des sous-joints.....	125
IV.3.1.	Structure des figures d'attaques Wright	125
IV.3.2.	Identification des dislocations des sous-joints par MET	127
IV.3.3.	Conclusion	130
IV.4.	Identification de défauts présents dans le germe menant à la formation de sous-joints et processus de multiplication.....	131
IV.5.	Effet de la contrainte et de la température sur la structure du sous joints.....	134
IV.5.1.	Effet de la température	134
IV.5.2.	Effet des contraintes	135
IV.5.3.	Conclusion intermédiaire.....	137
IV.6.	Discussion.....	137
IV.6.1.	Origine des dislocations du sous-joint	137
IV.6.2.	Changement de désorientation d'un sous-grain	138
IV.6.3.	Augmentation de la surface d'un domaine de sous-grains	139
IV.7.	Conclusion générale.....	141
	Bibliographie	142
	Chapitre V. Origine des micromacles, des dislocations et des précipités.....	145
V.1.	Origine et caractéristiques des micromacles.....	145
V.1.1.	Observations macroscopiques	146
V.1.2.	Observation microscopique	147
V.1.3.	Apparition et propagation des micromacles	150
V.1.4.	Interaction entre sous-joints et micromacles.....	152
V.1.5.	Interaction des micromacles avec les dislocations.	154
V.1.6.	Conclusion pour les micromacles	156
V.2.	Origine et comportement des dislocations	156
V.2.1.	Répartition spatiale des dislocations dans le lingot.....	156

V.2.2.	Effet des impuretés et de la vitesse des dislocations sous contraintes	162
V.3.	<i>Conclusion</i>	176
	<i>Bibliographie</i>	178
	<i>Conclusion générale</i>	181

Introduction générale

Les énergies renouvelables représentent actuellement 24 % de la production d'électricité mondiale [Enerdata18]. L'accord international de la COP21 visant à garder le réchauffement climatique en dessous de 2°C implique un développement important de ces énergies. Parmi celles-ci, le photovoltaïque (PV) est celui qui présente le plus fort potentiel.

Les cellules PV en silicium cristallin (c-Si) représentent 90 % du marché PV réparti en 54 % en silicium multi-cristallin (mc-Si) et 36 % en silicium monocristallin (mono-Si) [IRTPV18]. Le mc-Si est moins cher à produire, mais contient divers défauts cristallins et chimiques qui limitent le rendement des cellules par rapport à celles, plus chères, construites à partir de mono-Si. La roadmap internationale du silicium solaire (IRTPV) prévoit une diminution de la part de mc-Si en faveur du mono-Si. La cause de cette prévision est triple : (i) l'émergence de la découpe diamant diminue le coût relatif de l'étape de cristallisation (ii) le coût du tirage monocristallin Cz a fortement baissé, par tirages multiples dans un même creuset (iii) l'état de surface des plaquettes après la découpe diamant rend plus coûteux les étapes de texturation de surface des plaquettes pour le multicristallin. Toutefois, il reste un inconvénient à la technologie mono-Si obtenu par Cz, la présence d'oxygène qui induit une dégradation par la lumière (LID). De plus, cette compétition entre les deux filières est un élément permanent depuis plusieurs dizaines d'années (Fig. 1).

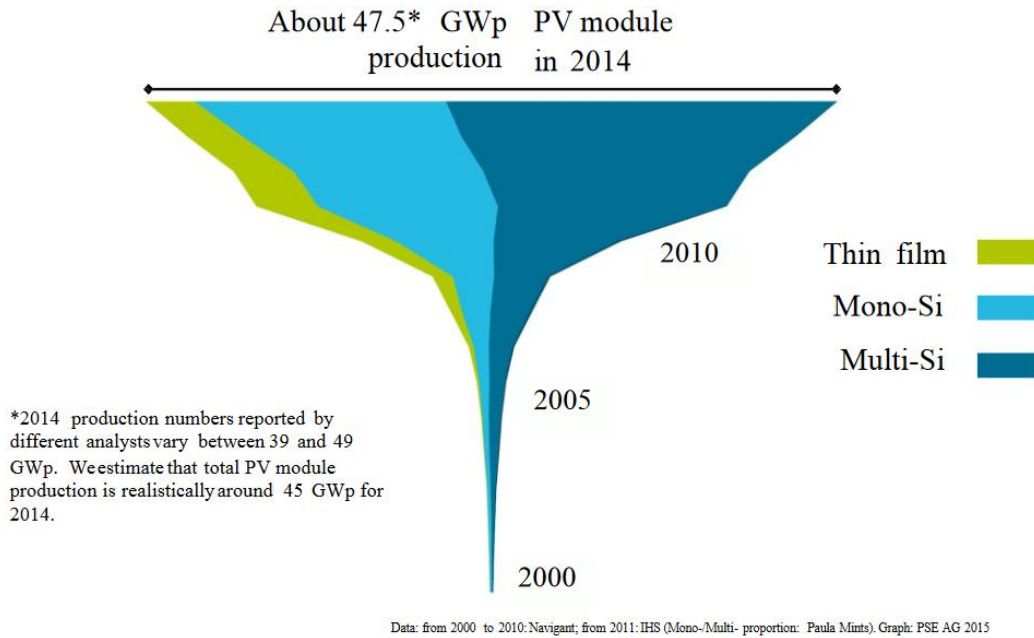


Figure 1. Part de marché des différentes technologies pour les modules PV [Fraunhofer ISE15]

Une amélioration du procédé de solidification dirigée est de réaliser la solidification par reprise sur un pavage de germes monocristallins Cz d'orientation $\langle 100 \rangle$ [Guerrero14;Jouini12;Stoddard08a;Stoddard08b]. Cela forme un silicium dit monolike (ML-Si) et permet une importante productivité combinée avec une bonne qualité cristalline et une faible teneur en oxygène. De plus, les cellules sont compatibles avec les technologies cellules à haut rendement [Caball14;Jay14] et ont une texturation aisée [Patzig-Klein12]. Les hauts rendements atteints, proches des résultats obtenus avec les plaquettes Cz, actent le potentiel de la technique. Néanmoins, les résultats montrent aussi une dispersion de rendement PV importante. La dispersion de rendement PV est due à la présence de divers défauts cristallins : (i) la nucléation de grains parasites et de macles à la surface des creusets et leur expansion dans le reste du lingot avec la hauteur (ii) la présence de zones défectueuses à forte densité de dislocations, appelées sous-joints, se développant avec la hauteur le long du lingot.

Depuis 2006, le CEA/INES (Institut National de l'Énergie Solaire) travaille sur le développement de ce procédé. Une étape clé a été d'optimiser la disposition, la taille et l'orientation des germes ainsi que les gradients thermiques pour limiter l'apparition de grains parasites et macles dans les parties du lingot utilisées pour faire les cellules PV. Ensuite, la thèse de Dr. Amaral De Oliveira a utilisé entre autres diverses techniques de rayonnement X synchrotron à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) pour observer les défauts présents dans le ML-Si. Cela permet de caractériser et de trouver plusieurs sources de défauts et de formuler une hypothèse de lien direct entre les dislocations du bruit de fond (qui ont une organisation cellulaire), les sous-joints et les contraintes thermomécaniques associés à la courbure de l'interface solide/liquide. Les sources de sous-joints identifiées sont la jonction entre les germes, l'indentation par la charge, la présence de précipités, la déformation plastique des germes [Krause16]. Cependant, la dynamique de formation n'est pas complètement comprise et nécessite la démonstration par comparaison avec des simulations des contraintes

thermomécaniques. Il apparaît aussi nécessaire d'affiner l'identification de la nature de ces défauts et de leurs dynamiques au cours de la croissance cristalline. C'est pourquoi cette thèse est en collaboration entre le CEA/INES et le laboratoire CEMES du CNRS pour étudier la nature et la dynamique des défauts, en particulier par microscopie en transmission. C'est dans le cadre de cette collaboration qu'a lieu mon étude : déterminer la nature et l'origine des défauts cristallins dans le silicium monolike. Dans notre étude, nous laisserons de côté les défauts de types domaines maclés et multicristallins associés aux germinations parasites et les défauts cristallins issus des jonctions de pavage de germes pour nous placer dans le cadre où le potentiel de cette technique est identifié et principalement dépendant de la densité de défauts intragrain et en particulier les sous-joints de grains.

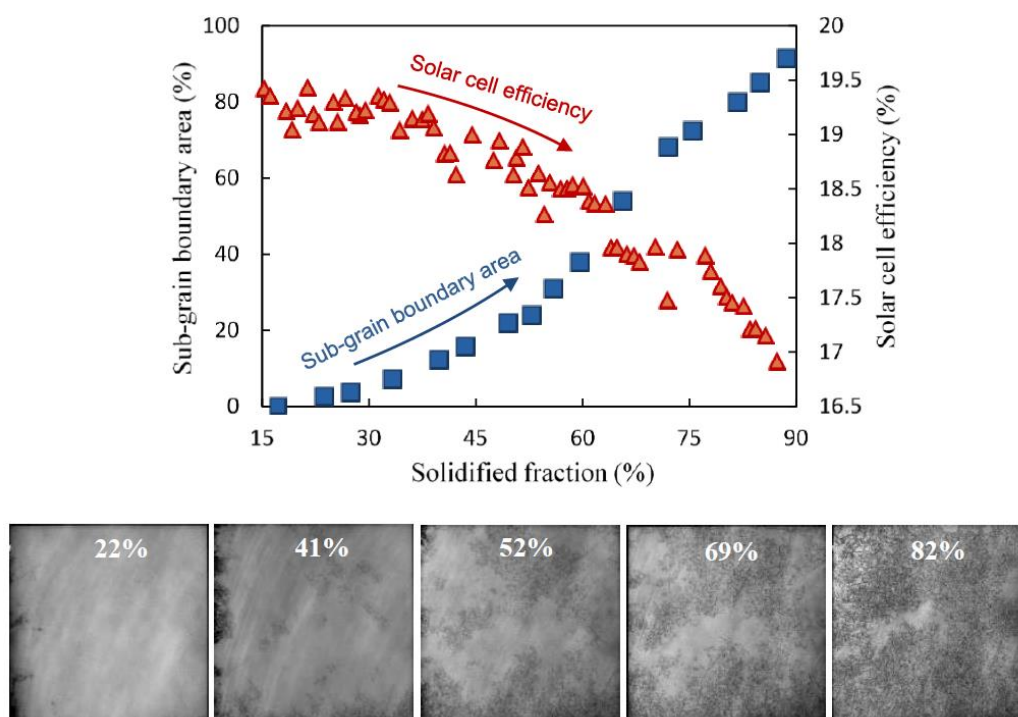


Figure 2. Evolution de la surface couverte par les sous-joints de grain et du rendement en fonction de la fraction solidifiée a), Image en photoluminescence de plaques horizontales à différentes fractions solides b). Les zones sombres ont des rendements inférieurs [Amaral De Oliveira16; Cabal14]

Ce mémoire de thèse comporte cinq chapitres :

Dans le premier, nous présenterons les différents procédés permettant la fabrication de lingots de silicium cristallins et les défauts cristallins associés. Les connaissances actuelles sur les contraintes thermomécaniques, qui sont de potentielles sources de défauts sont présentées ainsi que les méthodes pour estimer ces contraintes et la façon dont elles agissent sur le mouvement des dislocations. Pour finir, nous présenterons une liste non exhaustive des autres origines possibles des défauts du ML.

Dans le second chapitre, nous présenterons les différentes méthodes expérimentales utilisées au cours de cette thèse pour observer les défauts du ML-Si à des échelles multiples. Pour l'échelle macroscopique (dizaines de centimètres), des caractérisations électriques par infrarouge ou par attaques chimiques sont utilisées. Ensuite, à l'échelle mésoscopique (millimètre), le rayonnement X synchrotron, les attaques chimiques et la cartographie d'orientation cristalline (EBSD) sont utilisées. Pour finir, les techniques de microscopie électronique permettent d'analyser de tout petits volumes, mais avec une précision nanométrique.

Le chapitre 3 est une étude de simulation des contraintes thermomécaniques au cours d'un procédé de cristallisation complet utilisé à l'INES. Les contraintes mécaniques sont obtenues à partir des résultats de simulations thermiques. L'objectif est d'établir une cartographie des contraintes et de déterminer si certaines zones dépassent les seuils de limite élastique et peuvent donc potentiellement générer des défauts. Nous avons tout d'abord estimé la contrainte thermomécanique au cours d'un cycle de cristallisation complet pour identifier les phases correspondantes aux contraintes maximum subies (analyse temporelle et spatiale). Ensuite, deux modélisations de la charge de silicium ont été utilisées pour observer l'impact de la géométrie de la charge sur les contraintes. Pour finir, les conditions aux limites du germe ont été variées pour déterminer quelles interactions avec son environnement pourraient mener à une génération importante de dislocations.

Le chapitre 4 regroupe les études faites spécifiquement sur les sous-joints à différentes échelles. Pour commencer, leur répartition est observée à l'échelle d'une brique complète, puis en fonction de leur hauteur dans le lingot. Leur microstructure est identifiée et l'effet de la température et de la contrainte sur les sous-joints est étudié in-situ par TEM. Enfin, nous avons affiné le rôle précurseur que pouvaient jouer les germes dans l'apparition des sous-joints.

Le chapitre 5 se concentre sur les micromacles et les dislocations, également étudiées à différentes échelles. Les micromacles, identifiées par microscopie électronique en transmission, sont suivies d'une plaquette à l'autre sur la hauteur du lingot pour déterminer leur plan d'appartenance et leur sens de propagation. Pour les dislocations, leur répartition spatiale est étudiée par comptage de figures d'attaque. Ensuite, nous avons étudié la mobilité des dislocations par microscopie in-situ pour deux hauteurs de lingot et à différentes températures. L'idée était ici d'observer l'effet des impuretés chimiques sur le libre parcours moyen de ces défauts et de corrélérer ce paramètre aux contraintes thermomécaniques simulées afin d'estimer leur impact sur la relaxation des contraintes et la formation éventuelle de sous-joints au cours du refroidissement.

- [Amaral De Oliveira16] V. Amaral De Oliveira, Thèse, (Grenoble, France) (2016).
- [Caball14] R. Cabal, B. Grange, L. Bounaas, R. Monna, N. Plassat, et al., 29th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. Exhib. 648-652 (2014).
- [Enerdata18] enerdata, (2018). URL <https://yearbook.enerdata.net/renewables/renewable-in-electricity-production-share.html>
- [Fraunhofer ISE15] Fraunhofer ISE, (2015).
- [Guerrero14] I. Guerrero, V. Parra, T. Carballo, A. Black, M. Miranda, et al., Prog. Photovolt. Res. Appl. **22**, 923–932 (2014).
- [IRTPV18] IRTPV, (2018). URL <http://www.itrpv.net/Reports/Downloads/>
- [Jay14] F. Jay, D. Muñoz, T. Desrues, E. Pihan, V. Amaral de Oliveira, et al., Sol. Energy Mater. Sol. Cells **130**, 690–695 (2014).
- [Jouini12] A. Jouini, D. Ponthenier, H. Lignier, N. Enjalbert, B. Marie, et al., Prog. Photovolt. Res. Appl. **20**, 735–746 (2012).
- [Krause16] A. Krause, L. Sylla, and D. Oriwol, Energy Procedia **92**, 833–838 (2016).
- [Patzig-Klein12] S. Patzig-Klein, E. Wefringhaus, C. Klein, W. Benko, F. Delahaye, et al., 27th EU Pittsburgh Vet. Spec. Emerg. Cent. Frankf. 766–771 (2012).
- [Stoddard08a] N. Stoddard, B. Wu, L. Maisano, R. Russell, J. Creager, et al., , in: Proceedings of the 18th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells and Modules: Materials and Processes. Colorado: National Renewable Energy Laboratory. pp. 7–14 (2008).
- [Stoddard08b] N. Stoddard, B. Wu, I. Witting, M.C. Wagener, Y. Park, et al., Solid State Phenom. **131-133**, 1–8 (2008).

Chapitre I. Bibliographie

Ce chapitre présente d'abord les défauts potentiellement présents dans le silicium cristallin (Si) et notamment le silicium monolike (ML Si) puis, les principaux procédés d'élaboration de lingots de silicium qui servent à fabriquer les cellules solaires. Nous décrivons alors succinctement les méthodes de caractérisation des propriétés photovoltaïques des lingots, ainsi que les méthodes de caractérisation microstructurales. Dans les deux dernières parties, les causes possibles de la génération de défauts sont présentées : d'une part, les contraintes thermomécaniques, ce qui nous conduit à présenter les méthodes numériques permettant de modéliser ces dernières puis, d'autre part, les phénomènes liés à la solidification.

I.1. Défauts du silicium

Les défauts du silicium cristallin (comme ceux de la plupart des cristaux) sont en général répartis en quatre grandes familles : les défauts ponctuels (lacunes, atomes en solution solide d'insertion ou de substitution), linéaires (dislocations), plans (sous-joints et joints de grains, macles, fautes d'empilement) et tri-dimensionnels (précipités, inclusions). Ces défauts peuvent donc être de natures chimiques ou structurales, c'est à dire qu'ils perturbent l'ordre parfait du réseau cristallin. Nous donnons ci-dessous un aperçu non exhaustif de ces défauts et de leur effet sur le rendement photovoltaïque (PV) des cellules solaires.

I.1.1. Chimie du liquide – Impuretés en solution, précipités et inclusions

I.1.1.1. *Chimie du Si liquide dans les fours à solidification dirigée*

Les questions de chimie sont cruciales dans l'élaboration du Si, car les impuretés présentes en solution solide affectent directement les rendements PV (notamment le fer et d'autres métaux comme le cuivre mais en proportions et aux effets moins importants [Weber83]). Ces impuretés peuvent également avoir un effet indirect sur la génération des défauts, notamment en affectant leur mobilité. Nous donnons ci-dessous la nature et l'origine des principales impuretés, puis les phénomènes conduisant à leur mise en solution dans les lingots de Si.

Nature des impuretés

Les principales impuretés peuvent être présentes en substitution ou en insertion dans le réseau cristallin, ou encore former des précipités.

- Atomes en substitution dans le réseau. Ce sont les défauts ponctuels les plus importants dans les semiconducteurs [Jenkins95]. Dans ce cas, un atome de silicium est remplacé par un autre atome comme le carbone. Selon l'impureté, un petit nombre de ces impuretés (quelques ppm) peut avoir un effet important sur la conductivité du cristal. Les éléments de la colonne V (comme le P, As, Sb et Bi) vont introduire localement un excès d'électrons (dopage n). A l'inverse, les éléments de la colonne III (B, Al, Ga) créent un excès de trous (dopage p).
- Atomes en insertion dans le réseau. Ce sont des atomes étrangers occupant les sites interstitiels de la maille atomique diamant du Si. De ce fait, leur rayon atomique est souvent plus petit que celui du Si. Dans le silicium, ceci concerne le plus souvent Cu, Fe, Mn et O. A cause du haut point de fusion du silicium (1686 K), les éléments à base de carbone du four (contre creuset, support en graphite...) mènent à un environnement riche en carbone [Schmid79]. De même, les creusets en quartz sont source d'oxygène [Möller99], et les revêtements des creusets source d'azote [Richter17].
- Précipités, inclusions. Les précipités résultent du regroupement d'atomes en solution solide, formant localement une nouvelle phase. Les inclusions résultent de l'incorporation de particules de matière d'origine externe (parois des moules, particules arrachées aux réfractaires environnants, etc.)

Mécanismes de ségrégation dans les lingots

La distribution des impuretés dans le bain liquide peut se faire par convection naturelle et/ou diffusion à partir des surfaces. En supposant un mélange parfait des impuretés dans le liquide, leur incorporation dans le solide suit la loi de Scheil-Gulliver [Flemings74]:

$$C_s = k_0 C_0 (1 - f)^{k_0 - 1} \quad \text{Equ. 1. 1}$$

Avec C_s la concentration d'impuretés dans le solide, k_0 le coefficient de ségrégation à l'équilibre, C_0 la concentration initiale d'impureté et f la fraction solidifiée. Trois impuretés sont classiques dans les lingots le carbone : l'oxygène et l'azote, leurs coefficients k_0 respectifs sont de 0,07, 1,4 et 0,0007 [Möller11]. Ils sont de 0,8 et 0,35 respectivement pour les dopants bore et phosphore [Coutanson08].

Mais la ségrégation des impuretés peut être due également à la diffusion à l'état solide, quand la cristallisation est terminée. Ce phénomène affecte notamment les métaux de transition, qui ont une diffusion rapide dans le silicium solide [Weber83]. Par exemple, le fer est connu pour former une zone de diffusion dans les lingots qui diminue fortement les rendements. La zone défectueuse formée est appelé « red zone » [Bing Gao12b;Naerland09].

I.1.1.2. Précipités, inclusions

Les précipités obtenus avec l'oxygène, le carbone ou l'azote sont :

- La présence d'oxygène conduit, après la solidification, à la formation de précipités de SiO_2 sur les dislocations, ce qui ralentit fortement, voir bloque, leur mouvement [Möller99].

Les travaux de Richter et al. (2017) résument les différents précipités formés par le carbone et l'azote.

- L'azote provenant de la dissolution du revêtement forme des précipités de Si_3N_4 sous 3 formes : bâtons, fibres et murs de fibres. Les bâtonnets sont cristallins, donc proviennent sûrement de la précipitation dans le bain de silicium liquide [Richter17]. Ils servent ensuite de site de germination pour les fibres de Si_3N_4 , qui apparaissent près de l'interface solide liquide. Il existe deux hypothèses sur la croissance des fibres dans le solide : croissance à l'interface solide liquide par diffusion dans le liquide, ou sous l'interface solide liquide par diffusion solide. Les réseaux de nitrures sont trouvés dans les joints de grains et nucléent sur des bâtonnets de petite taille.
- Le carbone précipite en SiC sous la forme de filaments ou de particules [Richter17]. La précipitation des particules se passe près de l'interface solide liquide quand la concentration en carbone dans le liquide dépasse la limite de solubilité. Les précipités créés à ce moment de la solidification sont cristallins. Les bâtons de silice sont de bons points de nucléation. Les filaments se forment dans les joints de grains et nucléent majoritairement sur des particules de SiC . L'intégration du carbone sous la forme de précipités dépend des gradients thermiques subis par le lingot.

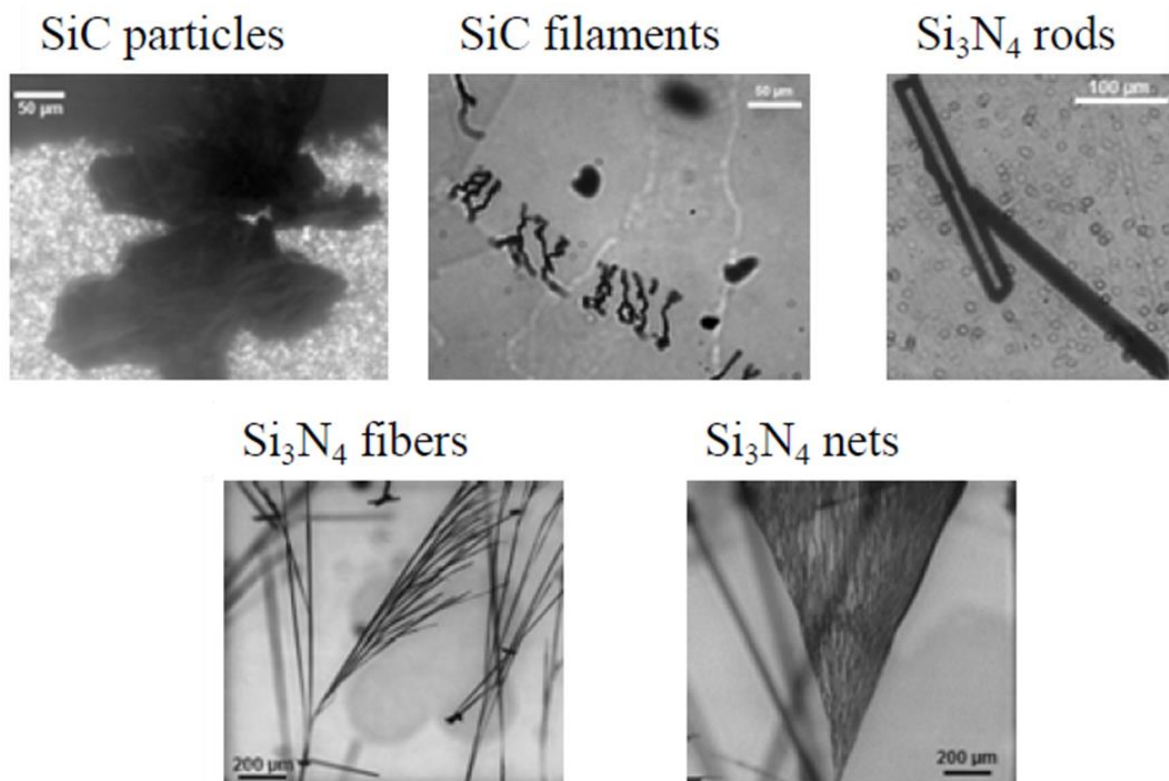


Figure 1. 1. Images par microscopie optique à infrarouge en transmission des différents précipités de nitrure et de carbone dans les lingots de silicium (extraits de [Richter17])

I.1.2. Types de dislocations présentes dans le silicium

Les dislocations sont des défauts linéaires présents dans les matériaux cristallins, qui déforment localement la maille cristalline. Chaque dislocation est définie par sa position dans le cristal, donnée par la ligne \vec{l} , et par son vecteur de Burgers \vec{b} , qui caractérise le cisaillement qu'elle transporte. Une ligne de dislocation ne peut pas se terminer à l'intérieur du cristal parfait, c'est pourquoi on considère généralement des dislocations débouchant aux surfaces ou des boucles de dislocations. Le vecteur de Burgers est identique pour toute la dislocation, et on définit ensuite le type d'un segment de dislocation selon l'angle entre la direction de la ligne et le vecteur de Burgers. Sur une boucle, on distingue souvent deux directions privilégiées : les segments de caractère vis qui correspondent aux segments alignés avec le vecteur de Burgers et les segments de type coin, perpendiculaires au vecteur de Burgers. Dans tous les autres cas, on parle de segments mixtes. La Figure 1. 2 montre comment une boucle de dislocation de vecteur de Burger \vec{b} , en s'étalant dans un plan de glissement provoque le cisaillement d'un cristal.

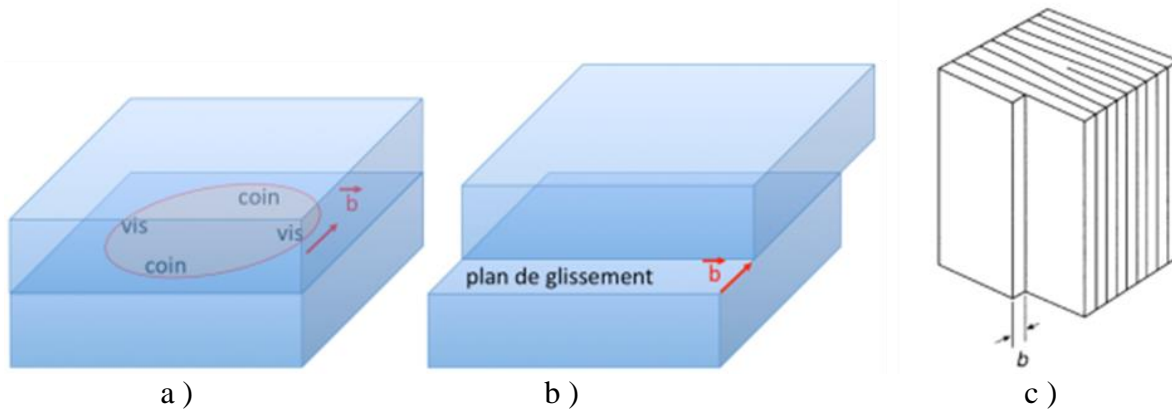


Figure 1. 2. Représentation schématique d'une boucle de dislocation dans son plan de glissement (avec les segments vis et coin) a), le cisaillement d'un vecteur de Burgers b dû à l'étalement de cette boucle dans son plan de glissement b) et la représentation classique d'une ligne de dislocation de caractère coin, équivalente à un demi-plan atomique supplémentaire c).

- Les dislocations peuvent être parfaites ou partielles. Dans le premier cas, le vecteur de Burgers est égal à un vecteur de translation du réseau cristallin. Pour le silicium, les vecteurs de Burgers sont de type $a/2[110]$ ($\|\vec{b}\| = 0.384 \text{ nm}$) [Hull99]. Mais il a été prouvé par microscopie électronique en transmission [Ray71], que les dislocations parfaites peuvent se dissocier en deux dislocations partielles, dites de Shockley, qui entourent une faute d'empilement intrinsèque. La dissociation se produit, pour des raisons énergétiques selon la règle suivante [Hirth92] :

$$\frac{a}{2} \langle 110 \rangle = \frac{a}{6} \langle 112 \rangle + \frac{a}{6} \langle 11\bar{2} \rangle \quad \text{Equ. 1. 2}$$

Sous l'action d'une contrainte de cisaillement, les dislocations parfaites et les dislocations partielles de Shockley peuvent glisser dans les plans $\{111\}$ [Gallagher52].

En combinant les plans de glissement (4 plans $\{111\}$) ainsi que les vecteurs de Burgers possibles (3 vecteurs $a/2 \langle 110 \rangle$), il y a 12 systèmes de glissement différents dans le silicium (notés $\langle 110 \rangle \{111\}$).

Deux autres plans de glissements ont été observés à haute température dans des matériaux cubiques à face centrée, mais pas pour le silicium [Hirth92] :

- $\langle 110 \rangle \{100\}$. Ce glissement est rare à cause de la contrainte de Peierls (voir ci-dessous) et de l'énergie importante de la dislocation. Ces dislocations, une fois formées ne bougeront pas. Leur énergie est plus importante que les dislocations alignées dans les directions $\langle 110 \rangle$;
- $\langle 110 \rangle \{110\}$, ce système a été observé pour des déformations brutales (déformation rapide et fortes charges).

Quand elles se déplacent, les dislocations changent d'énergie périodiquement en fonction du réseau cristallin. Les positions où l'énergie est minimum sont appelées vallées de Peierls. La contrainte de Peierls correspond à la contrainte de cisaillement minimale pour permettre le déplacement de la dislocation [Caillard03; Nabarro47; Peierls40]. Pour le silicium, ces vallées de Peierls sont plus profondes selon les directions vis et 60° d'une boucle de dislocation. Celle-ci aura donc souvent une forme hexagonale (voir Figure 1. 13), dans laquelle les parties rectilignes seront alignées avec ces directions d'énergie minimale. La température modifie la contrainte de Peierls, en accommodant la déformation de la dislocation et en favorisant la nucléation et la propagation de doubles décrochements [Hirth92]. A haute température (au-delà de $700-800^\circ\text{C}$), les boucles de dislocation adoptent alors une forme plus arrondie.

D'autre part, lorsque le vecteur de Burgers est perpendiculaire à sa boucle de dislocation, on parle de boucle prismatique. Celle-ci ne peut pas se déplacer par glissement (qui est un mouvement conservatif) mais par montée (qui fait intervenir de la diffusion d'atomes). Ce type de déplacement ne se produit qu'à très haute température. L'effet des contraintes et de la température sur la formation et le déplacement des dislocations sera décrit plus en détails dans le § 3.2.3.

Enfin, certaines dislocations, dites de croissance, apparaissent uniquement pour prolonger un défaut qui débouche sur l'interface solide-liquide ou sur l'interface de croissance [Tallaire16]. On parle parfois de "threading dislocations" pour ces dislocations débouchantes qui peuvent aussi être des dislocations de "misfit", généralement en homo ou hétéro-épitaxie, et qui affectent le front de croissance et modifient les couches cristallines supérieures [Elsner97]. Selon que leur vecteur de Burgers appartient à un plan de glissement ou non, ces dislocations peuvent être glissiles ou sessiles [Müller97].

I.1.3. Joints de grains

Les joints de grains sont des défauts bidimensionnels séparant deux cristaux ou grains d'orientations différentes. Le joint de grains a une structure différente de celle des deux grains, ce qui lui confère une périodicité différente et peut notamment conduire aux phénomènes suivants :

- ségrégation d'impuretés [Ciftja14; Yang15] ;
- déformation du cristal par glissement relatif de deux grains ; [Cahn06; Hosseinian16; Rajabzadeh14]
- blocage ou émission de dislocations [Momprou12].

Les joints de grains ont déjà été largement étudiés et des détails peuvent être trouvés dans des articles de revue et de nombreux livres [Abbaschian08;Priester10]. Concernant leur effet sur les propriétés électroniques, ils favorisent la recombinaison des porteurs de charges (électrons-trous) et limitent localement le rendement [Nelson03] par :

- L'introduction de niveaux peu profonds dans les bandes de valence et de conduction ;
- La présence de liaisons pendantes ;
- La présence d'impuretés.

Notons que les joints de macle $\Sigma 3 \{111\}$ cohérents sont électriquement inactifs [Buonassisi06;Usami10] s'ils ne sont pas décorés par des dislocations ou des précipités. D'un point de vue énergétique, ces joints sont également ceux de plus basse énergie [Kohyama87].

I.1.4. Sous-joints de grains

Comme les joints de grains, les sous-joints de grains (ou sous-joints) sont des défauts 2D étendus qui séparent deux domaines cristallins d'orientations différentes. On parle cependant de sous-grains lorsque la désorientation est suffisamment faible, en général aux alentours de 10-15°. En effet, en deçà de cette limite, la désorientation peut être accommodée par un mur (ou empilement) de dislocations qui restent différenciables. En se référant à la relation de Frank ci-dessous (Equ. 1.4), on voit qu'en dessous de 15°, la distance entre dislocations d est supérieure à la norme du vecteur de Burgers. Au-delà de 15°, cette distance devient inférieure à b , et les dislocations individuelles n'existent plus en tant que telles.

Dans un joint de grains constitué de dislocations distinctes, la désorientation θ entre les grains peut se calculer avec le vecteur de Burgers et l'espacement des dislocations, à partir de la relation de Frank [Hull07;Zhang17] :

$$(V \times u) \cdot \theta = \sum N_i(V)b_i \quad \text{Equ. 1. 3}$$

Avec u : vecteur unitaire de l'axe de rotation du sous-joint, V : un vecteur contenu dans le plan du joint de grains, b : vecteur de Burgers, i : indice des vecteurs de Burgers présents dans le mur, N : nombre de dislocations de vecteurs b_i croisés par le vecteur V .

Dans le cas simple où toutes les dislocations sont identiques, la désorientation peut être calculée par la relation de Frank simplifiée [Hull07] comme ci-dessous :

$$\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{b}{2d} \quad \text{Equ. 1. 4}$$

Les deux cas extrêmes sont un mur de dislocations vis et un mur de dislocations coin. Dans le premier cas, l'axe de rotation entre les grains est parallèle à la ligne des dislocations. Il s'agit dans ce cas d'un joint de flexion. Dans le deuxième cas, l'axe de rotation est perpendiculaire à la ligne des dislocations, et il s'agit d'un joint de torsion.

Ces défauts ont été très étudiés dans le silicium. Les premières études ont été effectuées dans le silicium Cz [Dashevsky76;Dash59a;Eidenson75], dans le cadre notamment du développement de la technique de necking [Dash59a], qui permet l'élimination de ces défauts. Puis, les sous-joints ont de nouveau été étudiés dans le cas de la solidification dirigée

[Chen05;Johnson85;Oriwol13], car même dans la technique mc-Si haute performance (HP-mc-Si), ils limitent au moins partiellement le rendement de conversion des cellules.

I.1.5. Fautes d'empilement ou micromacles

La faute d'empilement est un défaut dans la séquence d'empilement idéale ABCABC des plans (111) qui sont les plans compacts de la structure CFC. Le silicium, est un matériau de structure diamant, assimilable à deux structures cubiques faces centrées (CFC) imbriquées. Un défaut de type ABCBCABC est une faute d'empilement de type intrinsèque (plan manquant dans la séquence). Un défaut de type ABCBABC est extrinsèque (plan supplémentaire).

Une macle est une transformation de la séquence d'empilement des plans $\{111\}$ en son symétrique ABCABCACBACBA. Les processus menant à son apparition sont proches des processus nécessaires pour créer les fautes d'empilement puisque trois fautes d'empilement successives conduisent à une macle. Comme pour les dislocations ou les fautes d'empilement, on distingue généralement les macles de croissance, qui se développent à l'interface de croissance (solide/liquide dans le cas du Si) ou les macles mécaniques, qui sont produites par glissement de dislocations partielles de Shockley sur des plans (111) adjacents, comme sur la Figure 1.3.

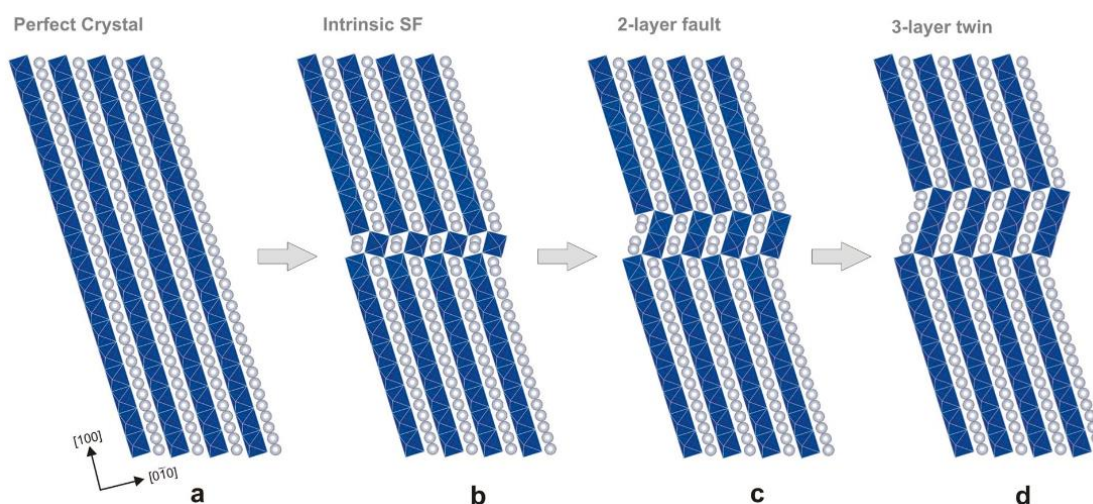


Figure 1. 3. Fabrication d'une macle mécanique à partir d'un cristal parfait par cisaillements de plans (111) adjacents par des dislocations partielles de Shockley successives. La première Shockley crée une faute intrinsèque b), la seconde une faute extrinsèque, et la troisième une macle de trois plans d'épaisseur (épaisseur minimale pour définir une macle dans la structure). [Carrez17].

C'est un défaut qui a également été très étudié dans de nombreux matériaux. Pour les macles d'origine mécanique, on pourra par exemple se référer à [Christian95]. On parle de micromacle lorsque l'épaisseur de la macle est de l'ordre du micron.

Dans la littérature sur le Si PV, l'identification des fautes d'empilement et micromacles n'est pas très claire [Stoddard16]. On parle plutôt de fautes d'empilement dans [Kivambe12] et au début de la thèse de Amaral de Oliveira [Amaral De Oliveira16].

I.1.6. Conclusions

Les mécanismes d'apparition des défauts électriquement actifs ne sont pas encore bien établis dans le silicium monolike. Deux hypothèses principales sont en général avancées: ils pourraient être générés soit par les contraintes thermomécaniques induites par les inhomogénéités thermiques, soit par des phénomènes se produisant pendant la solidification, à l'interface solide/liquide. Ces deux possibilités, étudiées dans les deux parties suivantes (3 & 4) ne sont pas incompatibles, ce qui rend l'identification d'un mécanisme prédominant plus complexe.

I.2. Procédés d'élaboration de silicium photovoltaïque

Dans cette partie, nous présentons les principales techniques de solidification, qui sont à la base des technologies Mono Si, Multi Si et Monolike Si, à savoir le tirage CZ, la solidification dirigée, et la solidification dirigée avec germe. Puis, nous présentons les techniques permettant le contrôle des propriétés électriques du matériau, ainsi que celles permettant de caractériser sa microstructure. Dans toutes ces techniques de croissance, les paramètres essentiels sont les gradients de température appliqués au matériau, à la fois spatiaux et temporels. Ce sont eux qui permettent d'homogénéiser les structures et microstructures obtenues et de pouvoir obtenir du silicium massif. Il s'agit également d'atténuer les contraintes thermomécaniques qui se développent dans les lingots au cours du refroidissement. Un refroidissement trop rapide de ces blocs entraîne par exemple leur éclatement.

I.2.1. Croissance Czochralski

Cette technique a été inventée par Jan Czochralski pour la croissance de monocristaux de métal [Czochralski18]. Cette technique est l'une des techniques les plus répandues pour la croissance de silicium monocristallin, notamment en microélectronique. Les lingots formés par cette technique sont des cylindres de diamètre constant. Le diamètre pour l'application microélectronique est habituellement entre 300 mm et 450 mm [Lu11]. Pour l'application photovoltaïque, seul le diamètre 200 mm est utilisé car il permet de faire des cellules pseudo-carrées (coin de la cellule manquant Figure 1. 4b) sans avoir trop de perte de matière due à la découpe. Le poids classique des lingots est de 200 kg [IRTPV15].

La technique Czochralski présentée dans [Rudolph15] consiste premièrement à fondre du silicium dans un creuset en quartz (SiO_2). Ensuite, le germe, un cristal de silicium de quelques centimètres cubes, est attaché au bout d'une tige mobile et est plongé partiellement dans le silicium en fusion (Figure 1.4a). Le cristal est ensuite lentement (quelques mm/h) retiré du liquide pour que le silicium en fusion cristallise sur le germe. Puis, le diamètre du cristal est réduit en accélérant la vitesse de tirage pour éliminer les défauts présents dans le germe et éviter qu'ils ne se propagent dans le cristal [Dash59b]. Ensuite, le diamètre est agrandi jusqu'à la largeur voulue. Finalement quand la majorité du silicium en fusion a été utilisée, le lingot est retiré du bain liquide restant. Le lingot reproduit ainsi le même cristal que le germe, il est donc composé d'une seule orientation cristalline, d'où la dénomination de « monocristallin ».

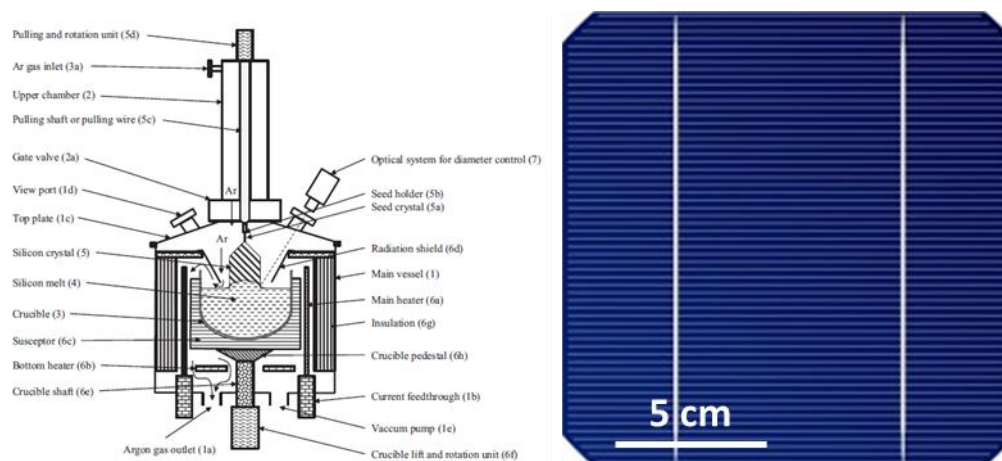


Figure 1. 4. Présentation d'un four Czochralski [Rudolph15] a) cellule pseudo-carrée b)

Les cellules réalisées avec des lingots de ce type atteignent des rendements moyens allant de 19 % à 23.5 % selon la technologie utilisée [IRTPV17].

I.2.2. Solidification dirigée

Cette technique est ainsi nommée car elle consiste à solidifier le lingot à partir du fond du creuset, en imposant un gradient thermique vertical. Ce procédé est généralement utilisé pour faire des lingots multicristallins. La Figure 1. 5 présente un design possible de four [Rudolph15]. Le silicium est fondu (20 h) dans un creuset en quartz couvert d'un revêtement en nitrure de silicium oxydé ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{:O}$). Ce revêtement favorise le démoulage du lingot avant la rupture du creuset. Ensuite, la chaleur est extraite par le bas du creuset (quelques $\text{K}^\circ/\text{min}$), ce qui crée un gradient de température vertical dans le liquide. La solidification commence donc en bas du creuset et continue vers le haut à raison 1 ou 2 centimètres par heure pendant 30-40 h. Quand le lingot est complètement solidifié, il est recuit pour éviter des problèmes de fissuration. Le temps de cycle complet est de 60 à 70 h [Rudolph15].

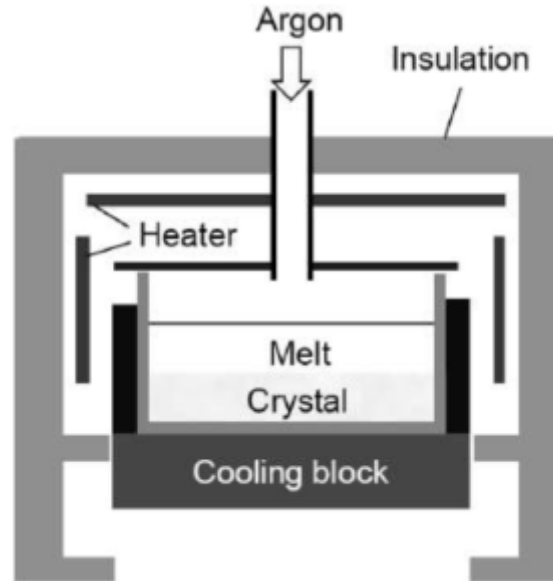


Figure 1. 5. Four de solidification dirigée classique

La SD permet d'élaborer des lingots de différentes tailles caractérisés par le nombre de briques de section standard ($15.6 \times 15.6 \text{ cm}^2$) pouvant être réalisées. La taille des lingots tend à augmenter pour améliorer les rendements de fabrication. Toutefois, la fabrication de lingots de plus grandes dimensions est limitée par la nécessaire amélioration du contrôle des températures et des contraintes internes. Actuellement, l'industrie utilise la génération 6, c'est-à-dire des creusets de 6 briques de côté, ce qui permet d'élaborer des lingots de 900 kg. Les cellules réalisées avec des lingots de ce type atteignent des rendements moyens de 18 - 20 % [IRTPV17]. Dans le cadre de cette thèse, nous travaillerons par exemple sur des lingots de type G2 (4 briques).

Contrairement, au procédé Czochralski, la solidification dirigée ne propage pas l'orientation cristalline d'un seul germe, mais de multiples grains dont la germination sur le fond de creuset à partir du silicium liquide génère une taille de grain inhomogène (jusqu'à plusieurs centimètres). La densité de défauts cristallins augmente aussi avec la hauteur dans le lingot [Ciftja14]. Ces grains sont séparés par des joints de grains, qui sont considérés comme des défauts cristallins à part entière, et peuvent donc servir de centres de recombinaison et ainsi à baisser le rendement de la cellule. Plus la taille des grains obtenus pendant la croissance est faible et plus la densité de joints de grains sera forte. On peut donc s'attendre à un rendement moindre.

Pour diminuer le nombre de grains, l'approche dendritique [Fujiwara06a] présentée Figure 1. 6, consiste à refroidir rapidement le bas du lingot (50 K/min, contre quelques degrés par minutes dans une solidification dirigée classique). Ce refroidissement rapide crée une zone de surfusion dans le Si liquide, qui permet aux premiers grains formés au fond du creuset de s'agrandir latéralement sous la forme de dendrites. Ensuite, ces dendrites servent de germes pour croître un lingot avec peu de grains, dans la direction $\langle 112 \rangle$ (voir Figure 1. 6) [Fujiwara06a].

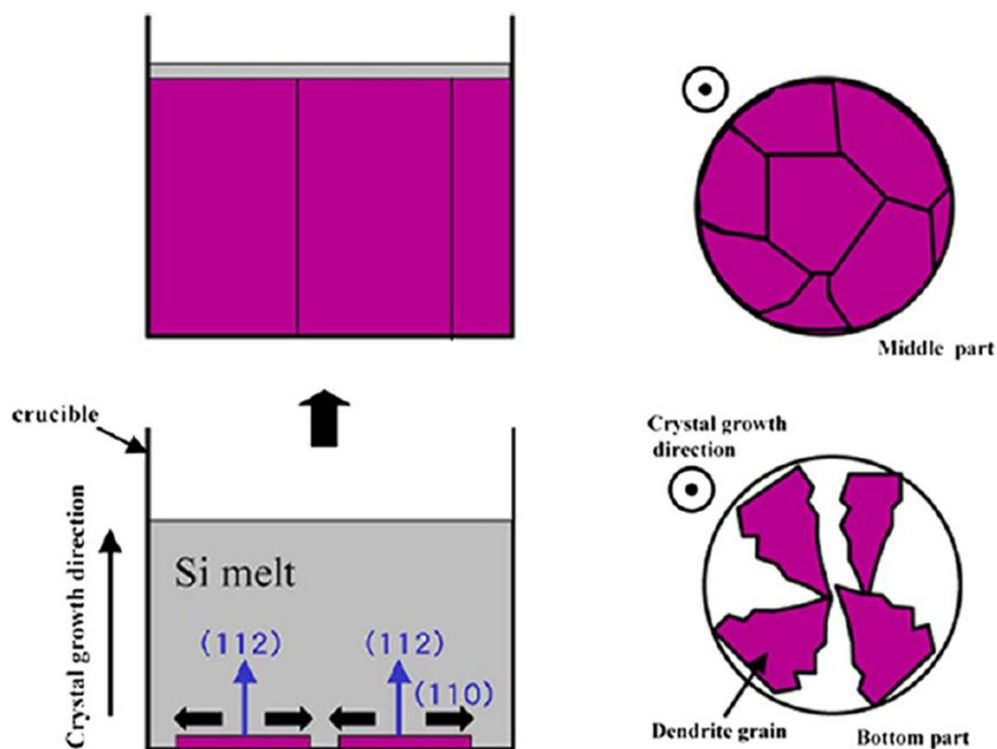


Figure 1. 6. Schéma du procédé de croissance dendritique [Fujiwara06a]

L'effet des joints de grains est cependant plus complexe. Certains joints de grains particuliers, (voir plus loin §1.3) n'ont que peu d'effet sur la perte de rendement PV, alors que d'autres (voir plus loin §1.3 et 1.4) sont néfastes. En outre, la technique de reprise sur une charge de silicium partiellement fondue génère une amélioration sensible de la qualité des lingots alors appelés HP-mc-Si pour (Haute Performance multicristallin) [Lan17]. Deux propriétés semblent associées à la faible multiplication des défauts cristallins avec la hauteur dans ce type de lingot : la faible taille de grains (inférieure au centimètre), et les joints de grains qui semblent agir comme barrière à la propagation des amas de dislocations [Ciftja14;Yang15]. La croissance de grains de petite taille semble atténuer les contraintes thermomécaniques qui se développent pendant le refroidissement du lingot et certains traitements permettent de favoriser la croissance de grains "propres" au détriment de grains défectueux [Oriwo17]. Les joints de grains peuvent aussi constituer des puits à impuretés et contribuer ainsi à laisser des zones cristallines (grains) de meilleure qualité chimique.

I.2.3. Solidification dirigée avec germe(s)

Une alternative de croissance cristalline qui permet la texturation aisée et la compatibilité avec les technologies cellules à haut rendement est de réaliser la solidification dirigée par reprise sur un pavage de germes Cz d'orientation $\langle 100 \rangle$ [Amaral De Oliveira16;Jay14;Stoddard08].

Ces techniques, qui sont à la base du monolike (ML-Si), aussi appelé quasi-mono ou pseudo-mono), sont une innovation importante. Elles visent à réduire le nombre de grains et à limiter l'apparition des défauts par une amélioration des recettes thermiques et par l'utilisation de germe(s). Notons que cette idée, qui a été testée dès 1976 [Schmid76] mais pas développée car les lingots obtenus à l'époque présentaient des rendements inférieurs à ceux des lingots multicristallins, connaît depuis quelques années un regain d'intérêt grâce à de nouvelles techniques de pavage et de contrôle des gradients thermiques. Nous allons décrire rapidement les principales techniques utilisées pour élaborer du silicium monolike, et plus précisément celles faisant l'objet du présent travail.

I.2.3.1. *Techniques de croissance monogerme*

La première approche consiste à introduire un germe central dans le creuset. La reprise de croissance est faite sur ce germe unique d'orientation $\langle 001 \rangle$, de 200 mm de diamètre et de 20 mm d'épaisseur. Durant la solidification, la forme du front solide-liquide est contrôlée par des zones de chauffage et de refroidissement, qui permettent une croissance à la fois latérale et verticale. Ceci conduit à un cristal en forme de champignon (Figure 1. 7) [Miyamura14]. Les lingots obtenus présentent des zones monocristallines dont la largeur augmente avec la hauteur.

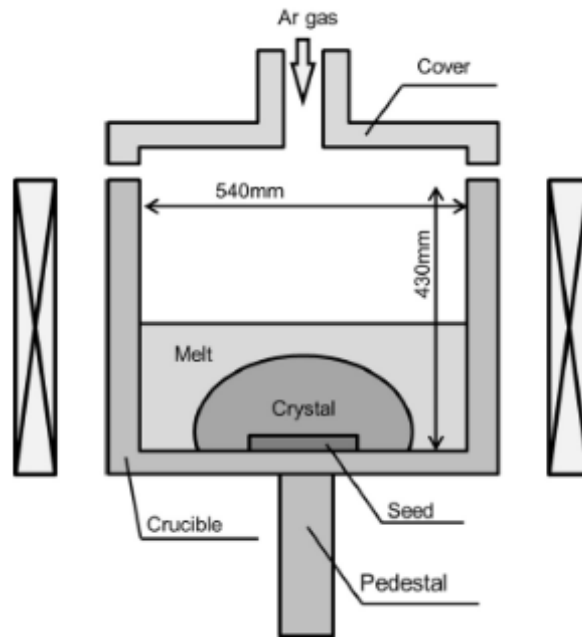


Figure 1. 7. Schéma du four utilisé par Miyamura pour avoir une interface solide liquide en forme de champignon

La technique dite sans contact avec le creuset (Figure 1. 8) développée par Nakajima [Nakajima12; Nakajima17] est similaire à la croissance mono germe mais plus proche de la croissance Czochralski. Le silicium est mis en fusion dans un creuset revêtu de nitrure de silicium oxydé. Puis, un germe d'orientation $\langle 001 \rangle$ est amené en contact avec le liquide. Le germe est refroidi, ce qui conduit à une cristallisation autour du germe, sans que le lingot en croissance ne soit en contact avec le creuset.

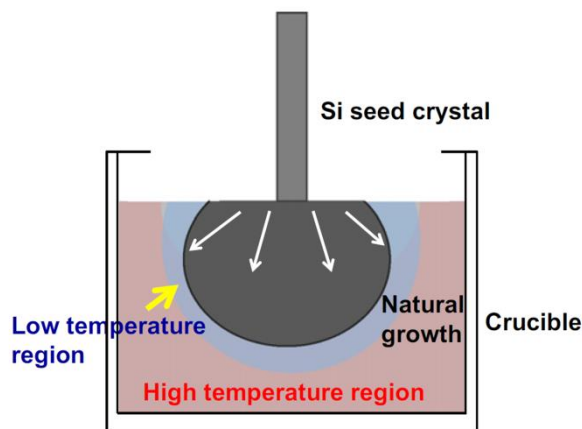


Figure 1. 8. Schéma d'une croissance dite sans contact [Nakajima12].

I.2.3.2. Solidification dirigée multi germes

Nous présentons ici la technique dite multi-germes, qui a été étudiée dans ce travail. Cette technique a été développée par Stoddard [Stoddard08] et améliorée [Black12;Jouini12;Kutsukake13;Ma12] pour la production de lingots mono-like. Elle consiste à faire croître du silicium par épitaxie sur des germes monocristallins (obtenus par croissance CZ) disposés au fond du creuset. Le creuset utilisé est en silice, il est préalablement recouvert d'un dépôt de poudre micrométrique de nitrure de silicium oxydé ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{:O}$) qui assure une fonction de démoulant. Les germes de silicium monocristallins sont des tranches de silicium CZ d'orientation verticale $\langle 001 \rangle$, de mêmes dimensions latérales que les plaquettes utilisées pour les panneaux solaires ($15. \times 15.6 \text{ cm}^2$). Ils sont posés en fond de creuset pour en recouvrir la surface, c'est ce qu'on appelle le pavage.

Après introduction de la charge de silicium au-dessus des germes, l'ensemble est inséré dans le four et subit un cycle thermique (Figure 1. 9a). Les étapes du cycle thermique qui seront décrites plus en détails dans le chapitre II sont :

- Une étape de fusion de la charge qui est dirigée du haut vers le bas et qui est contrôlée pour s'arrêter au niveau des germes ;
- Une étape de solidification (ou cristallisation) du silicium fondu à partir des germes, par épitaxie.
- Une étape de refroidissement

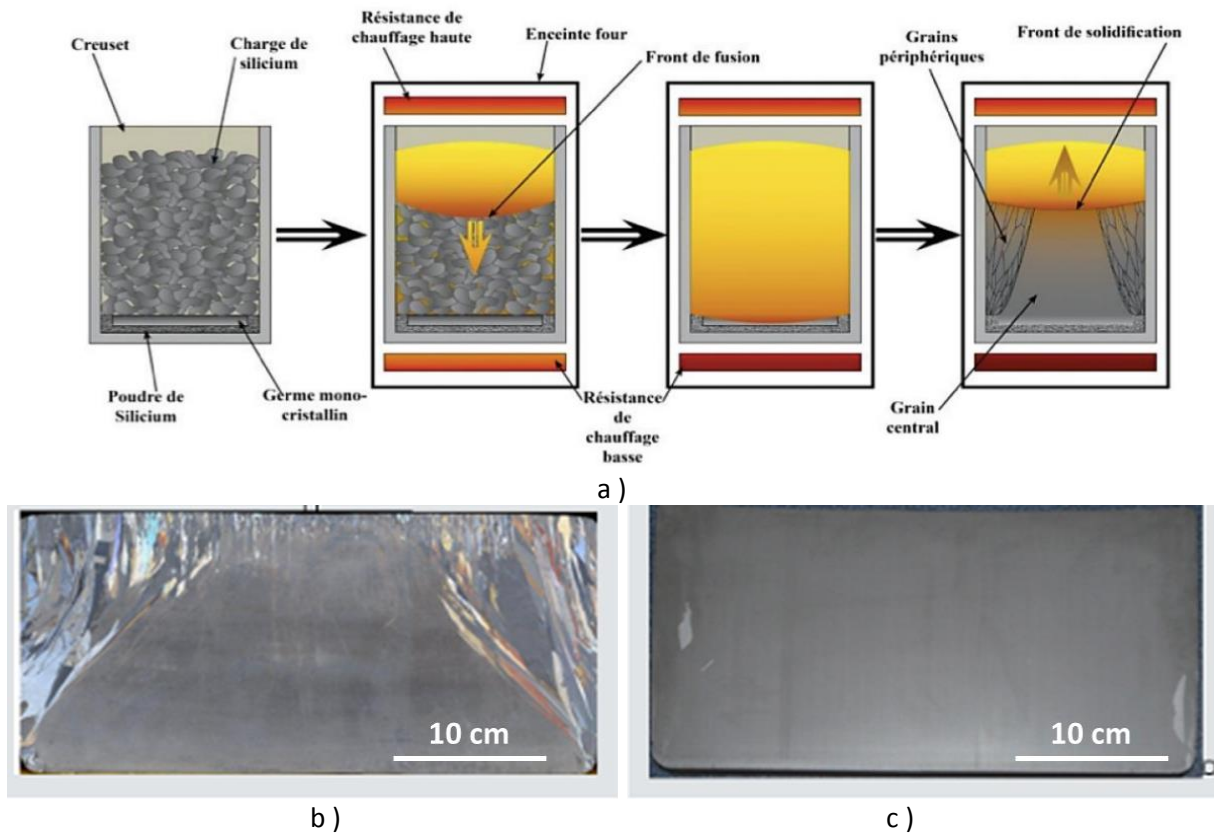


Figure 1. 9. Schéma de la technique de solidification dirigée avec reprise sur germe a) et photographie optique d'une coupe verticale de lingot avec interface de croissance concave b) et convexe c) (photos extraites de [Pihan13]. La dernière étape, à droite sur le schéma a) correspond à une interface concave.

Un paramètre crucial pour éviter la formation des grains parasites lors de la solidification est la forme de l'interface solide-liquide (concavité ou convexité de la phase solidifiée) [Liu15]. Un front de solidification plan est la signature d'une répartition plane de la température et donc à priori d'une absence de contraintes thermomécaniques, notamment des contraintes de cisaillement qui favorisent la nucléation et le mouvement de dislocations [Garandet89]. En pratique, les dispositifs réels ne permettent que d'obtenir une interface plane, qui est soit concave, soit convexe. Une interface concave mène à des lingots dont les bords sont envahis par les cristaux issus de la nucléation sur les parois (Figure 1. 9b). Une interface convexe (Figure 1. 9c) mène à des lingots dont l'orientation cristalline est stable en empêchant ces cristaux « parasites » (ou périphériques) de se propager à partir des faces latérales du creuset. La structure cristalline de deux lingots obtenus par ces deux types d'interface est visible sur la Figure 1. 9 b) et c), qui représentent une coupe longitudinale le long de la hauteur du lingot. Ainsi, ce sont les interfaces convexes qui permettent de minimiser la formation de grains périphériques lors de la solidification. La maîtrise de ce paramètre « forme de front strictement convexe » est une spécificité du laboratoire LMPS/INES et de son partenaire ECM Green Tech.

Ces grains périphériques sont les défauts les plus évidents, mais lors de l'étape de solidification, d'autres défauts cristallins tels que les dislocations et les sous-joints, se multiplient et se propagent dans le lingot. Les dislocations sont extrêmement sensibles aux contraintes thermomécaniques qui apparaissent derrière l'interface liquide/solide et dans le cristal massif en

cours de refroidissement. Elles sont capables de relaxer une partie de ces contraintes, mais comme leur mobilité diminue au cours du refroidissement, cette capacité de relaxation de la structure cristalline diminue et les contraintes se figent, avec la structure de défauts.

Cela signifie que d'autres paramètres que la forme de l'interface influent sur cette structure finale. La manière initiale dont sont disposés les germes, leur désorientation, la présence d'espaces entre ces germes, etc... impactent également la qualité cristalline finale du lingot, en orientant la croissance selon certaines directions cristallographiques. Ils seront discutés dans le chapitre II.

I.2.4. Contrôle des propriétés photovoltaïques et caractérisation des défauts

A l'issue de l'élaboration, les propriétés photovoltaïques du matériau sont contrôlées à l'échelle du lingot. Les principales techniques sont résumées dans le tableau 1.1 mais celles utilisées seront décrites plus en détail dans le chapitre II. Elles permettent une caractérisation électrique ou une visualisation des défauts, et ce aux différentes échelles pertinentes de cette étude (macroscopique → microscopique). On commence en général par découper des tranches de lingot qui sont polies et observées en PL et en Infra rouge. Certaines sont attaquées chimiquement pour révéler les défauts émergents et scannées optiquement. Pour aller plus avant, des fines plaques sont observées en topographie X et des échantillons micrométriques sont prélevés pour être observés en microscopie électronique en transmission.

Tableau 1.1. Principales techniques utilisées pour caractériser les défauts électriques et structuraux dans le Si PV. Dans le tableau, la taille typique d'une plaquette est de $(156 \times 156 \times 0,18 \text{ mm}^3)$ et celle d'une brique de $(15 \times 15 \times 30 \text{ cm})$.

Technique	Acronyme	Propriété testée	Taille d'échantillon/résolution	Référence
Imagerie des recombinaisons Bande à bande par Photoluminescence	PL	Electrique	Plaquette / $130 \mu\text{m}$ Brique / $150 \mu\text{m}$	[Trupke06] [Zhang15]
Imagerie en transmission IR Infra Rouge	IR	Structurale	$2 \times 2 \times 0.1 \text{ cm}$ / $10 \mu\text{m}$ Brique / $20 \mu\text{m}$	[Dash56] [Liu15]
Cartographie de Durée de vie des porteurs (MWPCD) ou durée de vie des porteurs (QSSPC)	DDV	Electrique	Plaquette / $180 \mu\text{m}$	[Naerland09] [Hu15]
Figures d'attaque /scanner		Structurale	Plaquette / plaque épaisse (7mm) / $10 \mu\text{m}$	[Jiptner14; Miyamura14]
Microscopie Electronique en Transmission	MET	Structurale	$20 \times 10 \times 0,2 \mu\text{m}$ / 1 nm	[Kivambe12; Oriwol17]
Synchrotron/ Topographie en rayons X	TopoX	Structurale	Quelques mm^3 / $1 \mu\text{m}$ $80 \times 90 \times 0.3 \text{ mm}^2$ / $1 \mu\text{m}$	[Oriwol13] [Jiptner14]
Diffraction des électrons rétrodiffusés	EBSD	Structural	Quelques dizaines mm^3 /	[Fujiwara06b; Jouini12]
Light or electron beam induced current	LBIC / EBIC	Electrique	Plaquette / $10 \mu\text{m}$ Lame MET / 5 nm	[Kaminski04] [Bauer16]

La photoluminescence permet d'observer les photons réémis par le matériau semiconducteur après illumination. Les zones noires sur les zones observées (Fig. 1.10b) correspondent à des endroits où cette réémission ne se produit pas, à cause de défauts électriquement actifs. Ce sont ceux qui détériorent le rendement PV. Sur des plaques découpées dans la même orientation que les wafers qui composent les panneaux photovoltaïques, et à une échelle millimétrique ou submillimétrique, on distingue en général trois types de défauts électriquement actifs (Fig. 1.10):

- Les impuretés de bord de lingot, dont une partie provient du creuset (zone contaminée), et qui contiennent beaucoup de précipités (§ 3.1.2)
- Des amas de sous-joint de grains (qui seront détaillés par la suite, § 3.3). Ces sous-joints sont les défauts les plus nocifs car ils sont électriquement très actifs (contraste très noir sur les clichés PL – Fig. 1.10b), qu'ils se trouvent au centre du lingot, donc difficilement éliminables à la découpe, et que leur surface augmente avec la hauteur du lingot.
- Des lignes rectilignes, souvent identifiées comme des fautes d'empilement (voir § 3.5)

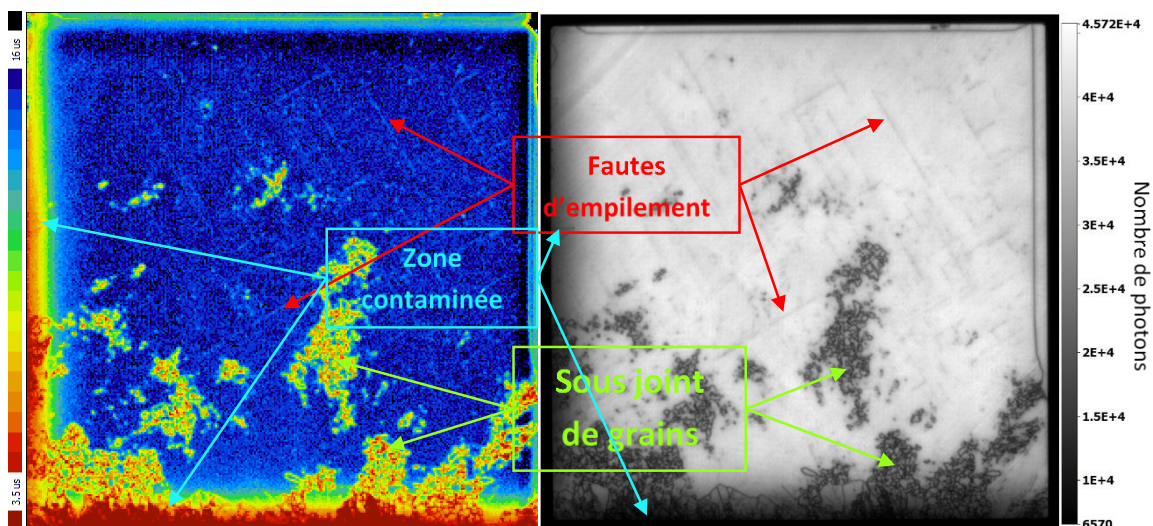


Figure 1. 10. Cartographie de durée de vie (DDV) μ -PCD et photoluminescence (PL) d'une coupe horizontale ($156 \times 156 \text{ mm}^2$) en milieu de brique ($h = 138 \text{ mm}$) réalisée sur une tranche brute de découpe. En rouge, des micromacles. En vert, des sous joints de grains. Les bords bas et gauche (flèches bleues) présentent un changement d'activité électrique à cause de la contamination provenant du creuset

Lorsque les plaques sont observées à une échelle plus fine comme en topographie X (Figure 1. 11), des défauts structuraux tels que des dislocations et des fautes d'empilement sont visibles. En topo X ou en MET, toutes les distorsions du réseau cristallin peuvent être imagées, par contre on ne sait pas à priori si ces défauts structuraux sont électriquement actifs. La combinaison des différentes méthodes de caractérisation, à différentes échelles, est donc nécessaire pour établir les types de défauts et la façon dont ils se développent dans un lingot G2.

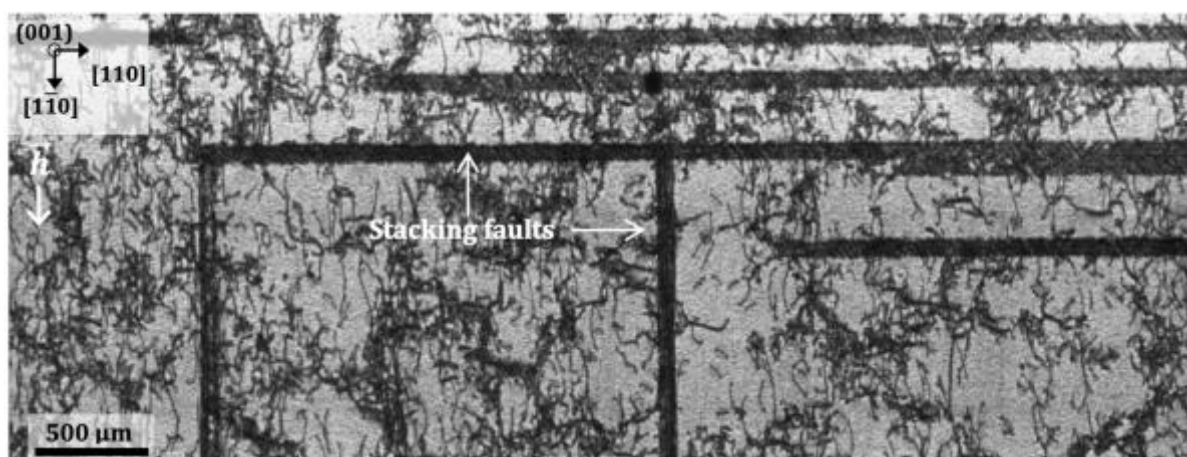


Figure 1. 11. Micrographie réalisée en topographie X sur une plaquette de quelques mm^2 de section et de $0,2 \text{ mm}$ d'épaisseur. On y voit deux types de défauts structuraux : des fautes d'empilement (stacking faults) très rectilignes et des dislocations aux directions plus variées [Amaral De Oliveira16].

I.3. Génération de défauts par contraintes thermomécaniques

Nous examinons ici les mécanismes conduisant à la formation de défauts cristallins sous l'effet de contraintes thermomécaniques. Nous examinons tout d'abord le comportement mécanique du Si sous l'effet de contraintes mécaniques. Nous exposons alors les relations entre les contraintes et la morphologie de l'interface solide-liquide. Nous nous intéressons ensuite à la formation et à la migration des défauts induites par les contraintes. Nous terminons en donnant les principaux résultats de simulations numériques des contraintes et des densités de défauts à l'échelle des lingots.

I.3.1. Comportement mécanique macroscopique sous contraintes

Le silicium est un matériau fragile à température ambiante car ses liaisons covalentes rendent le mouvement des dislocations très coûteux en termes de contrainte ou d'énergie. Il subit une transition fragile-ductile à environ 60% de la température de fusion (1412°C) et devient de plus en plus ductile avant la fusion. La Figure 1. 12 montre une courbe de déformation classique du silicium. Elle est réalisée sur des échantillons orientés selon la direction $\langle 123 \rangle$ parallèle à l'axe de traction pour n'activer qu'un plan de glissement, à vitesse de déformation constante et à haute température [Hull99].

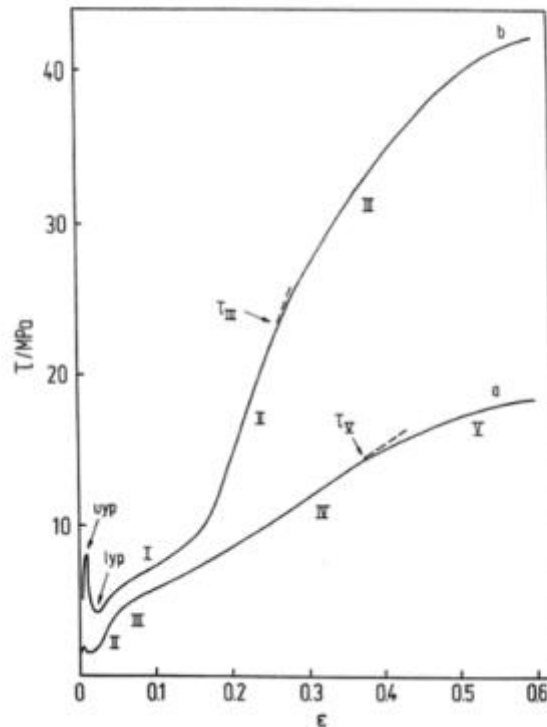


Figure 1. 12. Courbe contrainte-déformation de monocristaux de silicium orienté $\langle 123 \rangle$ déformés en compression.
 a) $T = 1300^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 5.1 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$, b) $T = 1000^\circ\text{C}$, $\dot{\epsilon} = 4.8 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$

Sur la courbe de contrainte-déformation, deux points particuliers ressortent : la limite d'élasticité haute et la limite d'élasticité basse. La première correspond à la contrainte nécessaire pour générer suffisamment de dislocations dans un cristal parfait. La seconde correspond à la

contrainte nécessaire pour activer les systèmes de glissement, c'est à dire pour rendre mobiles les dislocations sur leur plan de glissement.

Dans le cas du silicium monolike, la densité de dislocations existantes à la reprise sur germe est très importante par rapport au silicium CZ. En limite d'élasticité on ne doit donc pas observer l'upper yield stress, mais seulement la lower yield stress (τ_{ly}). Il faut noter que ces limites d'élasticité ne dépendent pas que de la température, mais aussi, dans une moindre mesure de la vitesse de déformation.

D'une façon générale, si on considère que la vitesse de déformation plastique $\dot{\epsilon}$ est directement reliée à la vitesse des dislocations v (équation 1.5), par la formule d'Orowan:

$$\dot{\epsilon} = \rho_m b v \quad \text{Equ. 1. 5}$$

où ρ_m est la densité de dislocations mobiles et b leur vecteur de Burgers, alors $\dot{\epsilon}$, la contrainte de cisaillement τ et la température T sont liées par une équation dite d'activation thermique:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)^m \exp - \left(\frac{Q}{kT} \right) \quad \text{Equ. 1. 6}$$

où Q est l'énergie d'activation du glissement, τ_0 une constante de référence pour la contrainte appliquée, m un exposant (dit "exposant de contrainte"), généralement compris entre 1 et 2 pour le Si, (ce qui est très faible comparé aux métaux : $m \approx 100$) et k la constante de Boltzmann, [Kubin13].

On peut donc abaisser la température de transition fragile ductile en ralentissant l'essai mécanique. L'effet de la température étant exponentiel, c'est ce paramètre qui influencera majoritairement la déformation plastique du Si sous contrainte.

Le comportement mécanique est aussi potentiellement modifié par l'ajout d'impuretés puisque ces impuretés sont des obstacles possibles au mouvement des dislocations. La limite basse est augmentée par l'ajout d'oxygène qui bloque le mouvement des dislocations [Yonenaga84]. D'autres éléments ont été étudiés : O, N, B, P, As, Sb, Ge. Ces éléments augmentent la contrainte nécessaire pour générer et multiplier les dislocations [Yonenaga05]. Certains de ces éléments changent aussi le comportement des dislocations en changeant leurs niveaux de Fermi ou en précipitant dans leur cœur.

I.3.2. Génération et mobilité des défauts sous contraintes

Nous présentons dans cette partie les mécanismes de génération de défauts par les contraintes, ainsi que, dans le cas des dislocations, la relation liant la vitesse des dislocations avec les contraintes, par le biais du paramètre de mobilité. Néanmoins, comme les modèles de multiplication des dislocations font appel au concept de mobilité, celui-ci est présenté en premier. Puis, nous présentons les mécanismes de génération sous contraintes de défauts bidimensionnels (sous-joints et joints de grains, macles).

I.3.2.1. Mobilité des dislocations sous contraintes

La mobilité d'une dislocation est définie comme le ratio de la vitesse v de la dislocation et de la contrainte effective τ s'appliquant sur la dislocation et provoquant son déplacement.

La contrainte effective appliquée sur une dislocation peut être évaluée en mesurant son rayon de courbure, à l'aide de la relation suivante [Gottschalk83] :

$$\tau = \frac{\mu b}{2R} \quad \text{Equ. 1. 7}$$

avec μ le module de cisaillement, b le module du vecteur de Burgers et R le rayon de courbure apparent. La détermination du rayon de courbure doit bien entendu être effectuée sur les segments non-rectilignes des dislocations.

La vitesse des dislocations dans le silicium, quant à elle, a été mesurée par différentes techniques sur une gamme importante de températures (325°C–1300°C), par topographie aux rayons X sur des boucles de diamètres importants [George72;Imai83], par microscopie électronique [Imai83] et MET in-situ [Caillard03;Vanderschaeve07;Werner94], par l'étude de figures d'attaque, par rayures suivies de flexion 3 points [Yonenaga05]. Ces différentes techniques ont des limitations en vitesse observables et en contraintes applicables. La vitesse suit la loi empirique ci-dessous en fonction de la température et de la contrainte [George79] :

$$v = v_0 \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)^m e^{\frac{Q}{kT}} = v_0 (\tau_{eff})^m e^{\frac{Q}{kT}} \quad \text{Equ. 1. 8}$$

avec $\tau_0 = 1 \text{ MPa}$, remarque : τ_{eff} est un nombre sans dimension représentant une contrainte effective (voir plus bas).

Dans le silicium, les valeurs classiques sont $Q = 2.2 \text{ eV}$ et m compris entre 1 et 2.

I.3.2.2. Modèle de multiplication d'Alexander et Haasen

[Alexander69] ont développé un modèle de multiplication dans les solides à structure diamant. Ce modèle suppose que toutes les dislocations dans le solide sont mobiles. La contrainte appliquée va les faire glisser et provoquer leur multiplication. Cependant, chaque dislocation ne va pas voir la contrainte appliquée, mais une contrainte appliquée écrantée par la présence des autres dislocations. Cet écrantage est modélisé par une contrainte de durcissement proportionnelle à la racine de la densité de dislocations N :

$$\tau_{eff} = \tau_{ly} - \tau_i = \tau - A\sqrt{N} \quad \text{Equ. 1. 9}$$

avec τ_{eff} : contrainte effective sur les dislocations, τ_i : contrainte interne, A : coefficient de durcissement et τ_{ly} : la limite d'élasticité basse. Dans ce modèle, la contrainte efficace est considérée comme nulle si la contrainte interne devient supérieure à la contrainte appliquée.

La multiplication (dN) dépend ensuite du nombre de dislocations en mouvement (N), du matériau et de la distance parcourue par les dislocations :

$$dN = N\delta dx$$

Equ. 1. 10

δ : coefficient multiplicateur, et dx : distance parcourue par les dislocations. [Peissker62] a montré que le coefficient δ est proportionnel à la contrainte efficace qui s'applique au matériau, à un facteur K près. De plus, en divisant l'équation par dt , l'équation suivante est obtenue :

$$\frac{dN}{dt} = N\delta \frac{dx}{dt} = NK\tau_{eff}v$$

Equ. 1. 11

Elle donne l'évolution du nombre de dislocations dans le matériau en fonction de la vitesse des dislocations (v), de la contrainte efficace τ_{eff} et du nombre de dislocations (N).

L'expression de la vitesse des dislocations v peut être intégrée dans l'équation, ce qui permet de décrire la multiplication des dislocations en fonction de la température et de la contrainte :

$$\frac{dN}{dt} = NK\tau_{eff} v_0(\tau_{eff})^m e^{\frac{Q}{kT}} = NKb_0(\tau - A\sqrt{N})^{m+1} e^{\frac{Q}{kT}}$$

Equ. 1. 12

On retrouve ici l'effet prépondérant de la température qui va influencer de façon exponentielle sur la multiplication des dislocations. Un raffinement du modèle d'Alexander et Haasen est celui d'Alexander, Haasen et Sumino (AHS) dans lequel le flux de dislocations mobiles en mode stationnaire est décrit en fonction de la cristallographie du système et explique mieux l'évolution du lower yield stress [Suezawa79;Sumino74]

En considérant la cristallographie du lingot, on peut alors utiliser le modèle Alexander-Haasen-Sumino (AHS). La contrainte est projetée sur les 4 plans de glissement $\{111\}$ et sur les dislocations selon leur vecteur de Burgers. Chacun des 12 systèmes de glissement du silicium [Gao15] a donc une contrainte résolue qui génère une densité de dislocations différentes.

1.3.2.3. Mécanismes microscopiques de multiplication de dislocations sous contraintes

Nous présentons ici les mécanismes microscopiques de multiplication des dislocations observés expérimentalement.

Sources de Franck Read

Ce mécanisme a été proposé par Franck et Read en 1950. Il consiste à augmenter le nombre de dislocations par boucles successives. Une dislocation est bloquée en deux points soit par des précipités soit par des dislocations immobiles [Frank50]. Sous la contrainte, le brin de dislocation se courbe, puis fait le tour des deux points d'ancrage (qui sont soit des précipités soit deux dislocations avec une forte composante perpendiculaire au plan de la boucle) pour former une boucle complète. A la fin du processus, les deux segments de la dislocation s'annihilent, et on obtient le segment original et une boucle libre. Celle-ci va pouvoir glisser, et le segment central répéter ce mécanisme.

Un processus similaire est la source spirale [Hirth92]. Dans ce cas, il y a un unique point d'ancrage autour duquel la dislocation va pouvoir tourner. L'autre extrémité est en général connectée à une surface libre. Une différence importante est que ce mécanisme augmente la longueur de dislocations dans le cristal mais n'augmente pas le nombre de boucles.

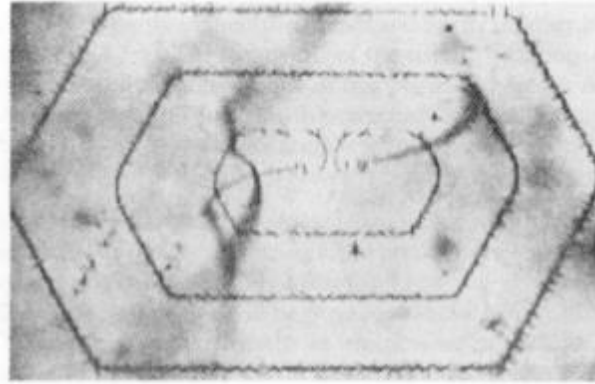


Figure 1. 13. Image au microscope optique en transmission d'une source de Frank-Read décorée par diffusion de cuivre dans du silicium [Dash56]. Noter les grands segments rectilignes parallèles à la direction vis des boucles de dislocations, et ceux, plus courts, parallèle à la direction 60°.

Mécanismes de double-cross-slip

Ce mécanisme suggéré par [Koehler52] est proche du mécanisme de Frank-Read (Figure 1. 14). Il consiste en une dislocation vis glissant dans le plan ayant la contrainte de cisaillement la plus importante (p_1) (a). A la rencontre d'un obstacle, la dislocation réalise un glissement dévié dans le plan de contrainte secondaire (b) puis se remet dans un plan parallèle au plan (p_1) quand elle sort de la zone d'influence du précipité (c). Le segment de dislocation ayant fait un double glissement dévié peut agir comme une source de Frank Read (d) puisque les segments non planaires servent de point d'ancrage.

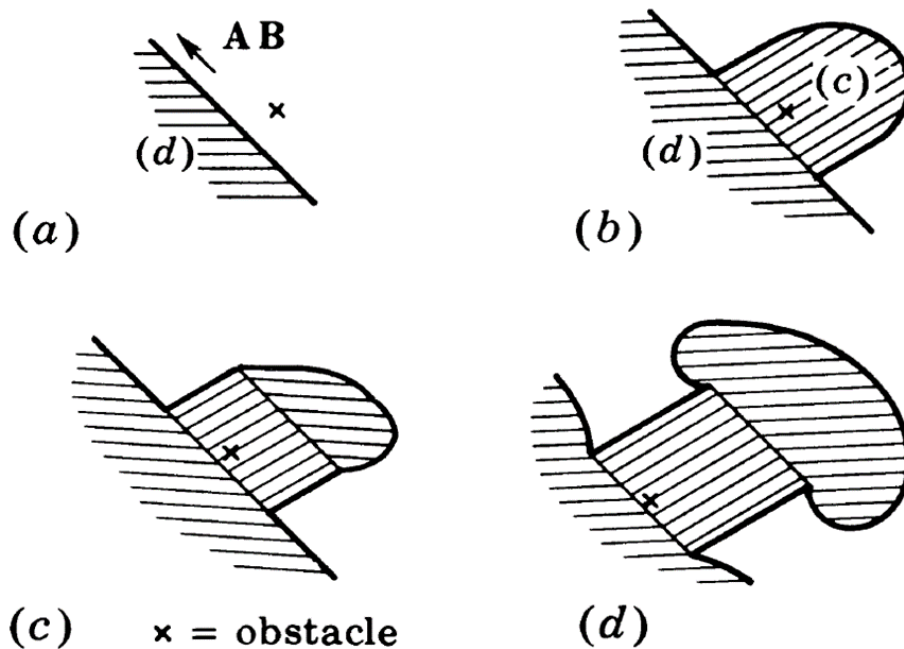


Figure 1. 14. Mécanisme de double glissement dévié [Hirth92]

I.3.2.4. Génération de sous-joints de grains et de macles

[Dashevsky76] décrivent l'organisation des sous joints de grains dans le cas de silicium obtenu par le procédé Czochralski. Ils concluent que les sous-joints de grains se forment à cause du flux thermique radial, que ce sont des joints de flexion et qu'ils sont parallèles à la direction de croissance. Les sous-joints se forment par regroupement de dislocations derrière l'interface solide liquide, et migrent jusqu'à atteindre des zones de faibles contraintes thermomécaniques.

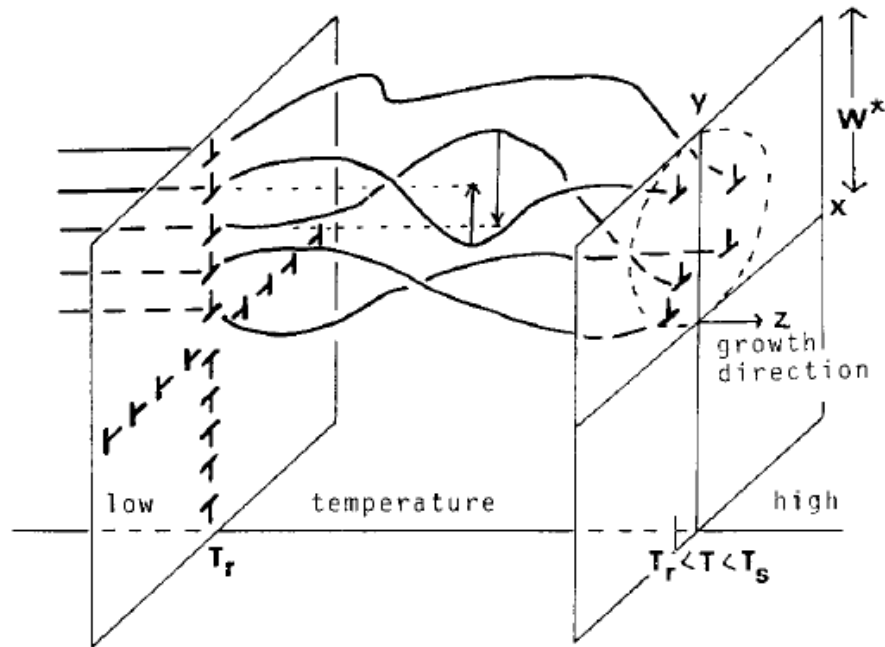


Figure 1. 15. Schéma de la réorganisation des dislocations proches de l'interface solide-liquide (à droite) en sous-joints de grains (à gauche) derrière l'interface solide liquide [Kuroda74]

Pour la croissance de monocristaux de métaux, [Kuroda74] retrouvent les mêmes conclusions, illustrées sur la Figure 1. 15. Cependant, ils ajoutent que les dislocations doivent rester mobiles assez longtemps pour que ce processus se produise, sinon elles se figent sans se réorganiser en sous-joints. Le même mécanisme est observé par [Rudolph07] dans le semi-conducteurs GaAs mais, dans ce cas, des parois denses de dislocations se forment pour minimiser l'énergie de déformation stockée, ce qui diminue les contraintes dans le reste du cristal.

Les macles peuvent être générées par glissements successifs de dislocations partielles sur des plans adjacents comme décrit dans le §I.1.5 et sur la Figure 1. 3. Ce sont des macles mécaniques (produites par des dislocations sous contrainte).

I.3.3. Simulations numériques et estimation des contraintes à l'échelle du lingot

Le but des simulations numériques est de prédire la répartition en trois dimensions des défauts en fonction des conditions thermomécaniques d'élaboration. Les principales étapes des calculs consistent tout d'abord à déterminer les contraintes en chaque point des lingots puis, en appliquant des modèles physiques appropriés de génération de défauts sous contraintes (notamment le modèle Alexander et Haasen –AH- ou celui d'Alexander, Haasen et Sumino –AHS-), à déterminer les densités de défauts en chaque point.

I.3.3.1. Contraintes thermomécaniques

Pendant l'élaboration du lingot, la température dans la phase solide n'est pas homogène, ce qui engendre des gradients de dilatation thermique qui à leur tour provoquent des contraintes

thermomécaniques. La détermination de ces contraintes s'effectue d'abord en calculant la déformation totale ϵ^{tot} , qui est la somme d'une contribution élastique ϵ^{el} et d'une contribution provenant de la dilatation ϵ^{temp} [Boley12;Noda02] :

$$\epsilon^{tot} = \epsilon^{el} + \epsilon^{temp} = \epsilon^{el} + \alpha \|T - T_{ref}\| \quad \text{Equ. 1. 13}$$

avec α : coefficient de dilatation et T_{ref} : température de référence. En considérant le matériau comme totalement élastique, les contraintes peuvent être calculées à l'aide de la loi de Hooke ici écrite dans un repère cartésien :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl}^{el} \quad \text{Equ. 1. 14}$$

avec ϵ_{kl}^{el} , σ_{ij} et C_{ijkl} : composantes sur (x,y,z) du tenseur des déformations élastiques, du tenseur des contraintes et du tenseur des modules d'élasticité. Une présentation plus complète de ces équations est faite dans [Chen10].

Pour les matériaux cubiques, on peut considérer que la déformation plastique commence quand la contrainte de Von Mises, définie ci-dessous, dépasse la limite élastique :

$$\sigma_{von\ Mises} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\sigma_{xx} - \sigma_{yy})^2 + (\sigma_{yy} - \sigma_{zz})^2 + (\sigma_{zz} - \sigma_{xx})^2 + 6(\sigma_{xy}^2 + \sigma_{xz}^2 + \sigma_{yz}^2)} \quad \text{Equ. 1. 15}$$

Dans le domaine du Si solaire, c'est ce critère qui est le plus pertinent et qui est généralement utilisé.

1.3.3.2. Estimation des contraintes thermomécaniques grâce à la morphologie de l'interface solide-liquide

Comme expliqué dans le § 2.3.2, on fait souvent l'hypothèse que les contraintes thermomécaniques peuvent être estimées à l'aide de la forme de l'interface solide-liquide. Dans le cas d'une interface plane, [Garandet89] calcule théoriquement que le lingot est libre de se déformer (dans une configuration axi-symétrique), et démontre qu'une solution sans contrainte existe et qu'elle correspond à une distribution linéaire de la température dans l'axe de croissance avec des isothermes plates.

De même, [Hurle04] à partir des conclusions de [Indenbom79] donne la formule théorique suivante pour calculer les contraintes à partir de la courbure de l'interface solide liquide. Les contraintes sont proportionnelles à la déviation d'une isotherme plane.

$$\sigma = \alpha_{th} E L^2 \frac{\partial^2 T}{\partial^2 z} \approx \alpha_T E \delta T^{max} \quad \text{Equ. 1. 16}$$

Avec σ : contrainte, α_{th} : coefficient d'expansion thermique, E : module de Young, L : une longueur caractéristique (de l'ordre du diamètre du cristal), T : la température, z : coordonnées dans l'axe de croissance et δT^{max} : la déviation maximale des isothermes à la planéité.

1.3.3.3. Modélisations numériques des contraintes thermomécaniques et/ou de la densité de défauts

Pour déterminer les contraintes à l'échelle d'un lingot, des simulations numériques sont effectuées à l'aide de codes d'éléments finis (Comsol, ANSYS,...). Des simulations ont ainsi été effectuées pour optimiser des géométries de fours [Gao13] ou des cycles thermiques [Black12;X.J. Chen08;Chen10;Liu15]. Afin de réaliser ces calculs, différentes hypothèses sont faites ainsi que différentes étapes.

- Dans un premier temps, les champs de température dans le lingot sont calculés pour le procédé thermique et la géométrie de four utilisés. A cette étape, les hypothèses sur la géométrie sont faites notamment, l'hypothèse d'axisymétrie qui simplifie les calculs [X. J. Chen08;Fang13;Gao13;Gao16;Bing Gao12a;Garandet89].
- Calcul de la déformation induite par les champs de température à l'aide de l'équation 1.13 en considérant le matériau élastique.
- Choix des conditions limites (CL) mécaniques appliquées au lingot pour le calcul des contraintes mécaniques. Les conditions appliquées le plus souvent aux surfaces sont : libre de se déformer, indéformable et non-déformation perpendiculairement aux plans. Dans [Chen10], les surfaces sont dans un cas libres de se déformer sauf le bas du lingot qui ne peut pas se déformer verticalement à cause de son poids et du fond du creuset et dans l'autre cas toutes fixes sauf la surface supérieure. Les CL convergent vers une déformation libre des surfaces [Gao13;Gao16;Nguyen17] car l'influence du poids est expérimentalement négligeable dans le cas d'une répartition homogène [Trempa16]. Des conditions limites particulières existent pour simuler des phénomènes spécifiques comme le collage du lingot au creuset [Gallien14].
- Calcul des contraintes dans le lingot à partir de la loi de Hooke (équation 1.14) en considérant le matériau comme isotrope ou anisotrope (AHS nécessite un matériau anisotrope [Gao16]).

A cette étape, les contraintes calculées peuvent être utilisées pour améliorer le cycle thermique ou la géométrie du four [Chen08;B. Gao12;Liu15] pour éviter des contraintes trop importantes pendant la solidification et le refroidissement. La Figure 1. 16 donne un exemple de cartographie de contraintes de Von Mises calculées.

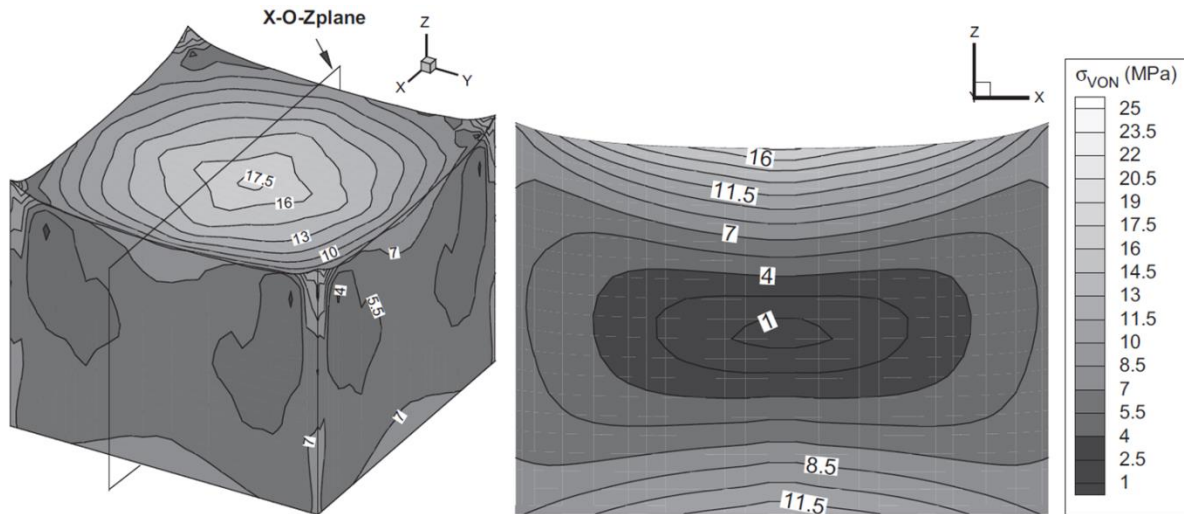


Figure 1. 16. Exemple de cartographie des contraintes de Von Mises calculées dans un creuset à base carré [Chen10].

Une fois ces contraintes calculées, elles sont comparées au critical resolved shear stress (CRSS) et la densité N de dislocations induites est proportionnelle à la différence entre contrainte locale (σ) et CRSS (σ_{CRSS}) comme dans l'équation ci-dessous :

$$N \sim \sigma - \sigma_{CRSS} \quad \text{Equ. 1. 17}$$

Ces cartographies donnent une idée de la répartition de la densité de dislocations. Pour obtenir une répartition finale des défauts, il faut calculer l'évolution des défauts en ajoutant le modèle de AH ou de AHS. Pour cela, des étapes supplémentaires sont nécessaires :

- Calcul de la contrainte effective (Equ. 1. 9) ;
- Multiplication à partir des contraintes effectives (Equ. 1. 12) ;
- Calcul de la contrainte interne provoquée par la nouvelle densité de dislocations.

Ces trois étapes sont répétées jusqu'à convergence de la densité de dislocations. Puis on passe au pas de temps suivant en utilisant les densités de dislocations calculées pour le calcul de la contrainte effective du nouveau pas de temps, etc...

Parmi les avantages du modèle de AHS, il y a la possibilité d'avoir une idée précise de la distance que parcourent les dislocations sur chaque plan de glissement [Gao15]. Celui-ci a montré un bon accord entre expérimentation et simulations dans le cas de recuits de lingot initialement sans dislocations.

I.4. Génération de défauts pendant la croissance cristalline monolike

Dans le Si solaire, l'influence des mécanismes de solidification sur la génération de défauts cristallins a été moins étudiée que celle des contraintes thermomécaniques. Nous

présentons ici les quelques études qui traitent de ce sujet. Notons que la plupart de ces études ont été effectuées avec des dispositifs expérimentaux différents de la technique ML.

I.4.1. Génération de dislocations de croissance et post-croissance

[Klapper00] a fait un résumé de l'ensemble des sources potentielles de dislocations pendant la croissance. Il sépare les dislocations dite de croissance, qui apparaissent pendant la croissance et sont connectées à l'interface solide liquide, et les dislocations post croissance, qui apparaissent derrière le front de croissance ou pendant le refroidissement. Les dislocations post croissance sont majoritairement reliées aux contraintes. Ces dislocations peuvent également se former par amas de lacunes et d'interstitiels.

I.4.1.1. Sources de dislocations de croissance

Les principales causes répertoriées de formation de dislocations de croissance sont les suivantes :

- la présence de précipités à l'interface solide / liquide ;
- l'état de surface du germe, notamment la présence d'impuretés (taches de nettoyage, poussières....) qui vont gêner l'épitaxie lors de la solidification ;
- les dislocations déjà présentes dans le germe, qui seront reprises par épitaxie pendant la solidification.

I.4.1.2. Propagation des dislocations de croissance

Les dislocations finissant à la surface solide-liquide vont se propager avec la surface. La direction de la ligne de dislocation est perpendiculaire ou proche de la perpendiculaire à la surface. L'orientation exacte dépend de plusieurs paramètres : le vecteur de Burgers, la force image de la surface et la direction de croissance. Ces paramètres changent la direction de ligne pour minimiser l'énergie.

I.4.2. Génération de sous-joints de grains

Il existe plusieurs théories différentes pour l'apparition des sous-joints de grains dans des zones éloignées des joints de pavages.

Déstabilisation de l'interface

Une des hypothèses possibles est une interface de croissance non plane. Les irrégularités de l'interface vont générer des gradients d'impuretés, qui vont contribuer à créer des défauts topologiques (Figure 1. 187). Dans ces zones, des contraintes ou des déformations locales vont faciliter la création de dislocations, notamment dans les zones solidifiant en retard. Dans le silicium, cette déstabilisation de l'interface a été observée par la technique de zone fondue recristallisée (zone-melting recrystallization : ZMR, Figure 1. 17) [Dutartre89;Pfeiffer87a], ou dans le cas de solidification rapide à 162 $\mu\text{m/s}$ [Fujiwara12]. Dans ce dernier cas, seules l'interface facettée (Figure 1. 17a) et l'interface instable (Figure 1. 17d) ont été observées.

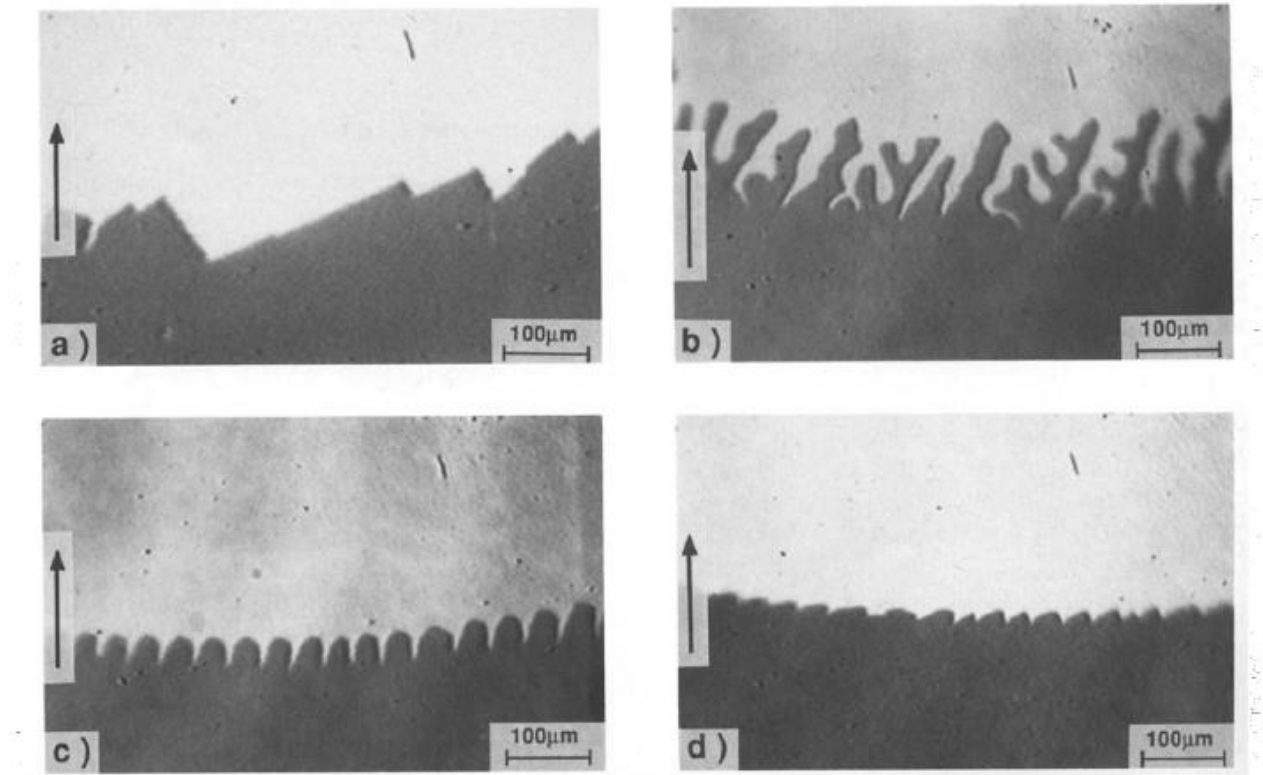


Figure 1. 17. Interface de croissance. a) facettée, b) dendritique c) cellulaire, d) instable entre facettée et dendritique. Ces observations ont été faites sur des films de silicium d'une épaisseur de $1\mu\text{m}$ recristallisant à 0.16 mm/s [Dutartre89]

[Tiller58] constate que la formation de facettes conduit à une accumulation d'impuretés dans les creux. Cette accumulation mènerait effectivement à une zone contrainte dans le creux du sillon (Figure 1. 18), qui pourrait être compensée par la génération de dislocations coins. Dans le silicium, cette génération de sous-joints par écart chimique n'a pas été retrouvée. Cependant, des sous-joints sont observés au niveau du sillon entre deux facettes, mais ceci est lié à une propagation des dislocations du sous-joint à l'interface solide liquide [Pfeiffer87b].

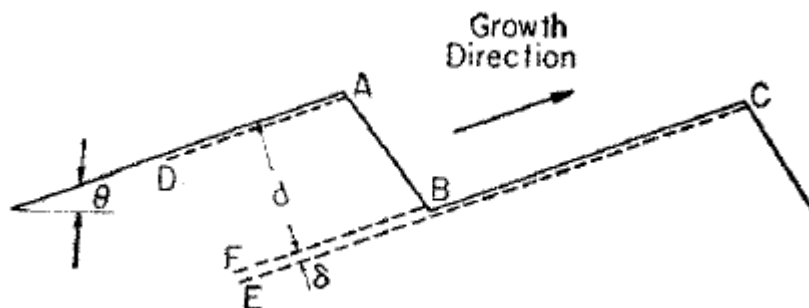


Figure 1. 18. Croissance en pyramide (image de [Tiller58])

Propagation à l'interface solide liquide

Dans ce cas, les sous-joints sont formés et multipliés dans le cristal par la propagation à l'interface solide liquide des dislocations composant les sous-joints. [Pfeiffer87a] caractérisent des sous-joints propagés à l'interface solide liquide comme des murs de dislocations coins parfaites, ce qui indique que ces sous joints sont de flexion pure. La solution utilisée pour supprimer ces sous-joints a été de les faire propager hors du cristal, en formant des facettes allant d'une face à l'autre du creuset. Dans du silicium multicristallin, [Oriwol13] relie l'apparition des sous-joints de grains à des dislocations débouchantes à l'interface solide liquide. Ces dislocations liées à l'interface SL se multiplient localement (par un mécanisme encore mal déterminé) et forment d'autres dislocations qui se lient à leur tour à la surface formant une zone de sous-joints qui s'agrandit avec la hauteur.

I.1. Micromacles

La littérature associe la germination des macles à la formation de facettes $\{111\}$ au front de solidification. Dans la référence [Tandjaoui13] les auteurs montrent par observation in-situ de la solidification en diffraction X l'existence de deux mécanismes de maclage : la formation de macles multiples pendant la croissance d'un grain et la germination d'une macle unique dans le sillon d'un joint de grains.

Dans le silicium Czochralski [Czochralski18], les fautes d'empilement apparaissent à cause de l'interaction entre les lacunes et l'oxygène [Ravi74]. Un autre mécanisme possible est un défaut d'épitaxie sur une facette (Figure 1. 19). La macle s'étend alors avec la croissance et s'agrandit en suivant les directions $\langle 110 \rangle$ [Mendelson64].

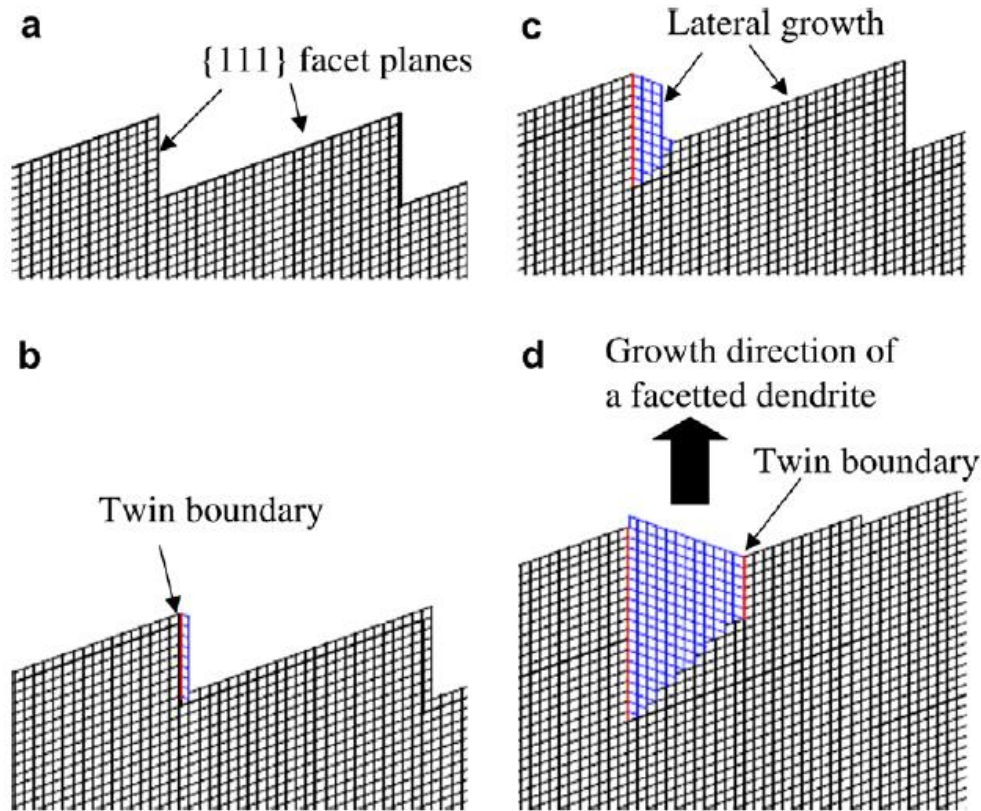


Figure 1. 19. Apparition et développement d'une micromacle dans le cas d'une croissance facettée [Fujiwara07]

I.5. Conclusions – objectifs de l'étude

Il ressort de cette analyse bibliographique que les mécanismes d'apparition des défauts cristallins dans le Si monolique ne sont pas encore bien compris. En particulier, il n'est pas clairement établi si l'origine des défauts de type dislocations ou sous-joints est principalement la contrainte thermomécanique créée lors du refroidissement du lingot solide, ou si ces défauts résultent de phénomènes liés à la solidification. Un des objectifs de ce travail est d'examiner cette question. Pour cela, les données de la bibliographie concernant les contraintes thermomécaniques seront affinées, en réalisant des simulations par éléments finis à l'aide d'un code développé à l'INES. Nous nous intéresserons ensuite à la caractérisation et à la répartition spatiale des différents défauts présents dans les lingots, en développant des techniques d'observation des défauts sur pleine plaque. Par ailleurs, des caractérisations par MET permettront d'investiguer les interactions des défauts entre eux, ce qui est très rarement entrepris dans la bibliographie. En particulier, des mesures de mobilité de dislocations à hautes température seront effectuées par MET *in-situ*, pour déterminer le libre parcours moyen des dislocations dans le matériau de cette étude. Il est attendu, du croisement de ces différentes approches, une meilleure description des mécanismes d'apparition des défauts cristallins lors de l'élaboration du lingot, dans l'objectif, à terme, de maîtriser ces mécanismes, pour accroître la qualité cristalline du matériau.

Bibliographie

- [Abbaschian08] R. Abbaschian, and R.E. Reed-Hill, Cengage Learning (2008).
- [Alexander69] H. Alexander, and P. Haasen, , in: Solid State Physics. Elsevier, pp. 27–158 (1969).
- [Amaral De Oliveira16] V. Amaral De Oliveira, Thèse, (Grenoble, France) (2016).
- [Bauer16] J. Bauer, A. Hahnel, P. Werner, N. Zakharov, H. Blumtritt, et al., IEEE J. Photovolt. **6**, 100–110 (2016).
- [Black12] A. Black, J. Medina, A. Piñeiro, and E. Dieguez, J. Cryst. Growth **353**, 12–16 (2012).
- [Boley12] B.A. Boley, and J.H. Weiner, Courier Corporation (2012).
- [Buonassisi06] T. Buonassisi, A. Istratov, M. Pickett, M. Marcus, T. Cizek, et al., Appl. Phys. Lett. **89**, 042102 (2006).
- [Cahn06] J.W. Cahn, Y. Mishin, and A. Suzuki, Acta Mater. **54**, 4953–4975 (2006).
- [Caillard03] D. Caillard, and J.-L. Martin, , Pergamon materials series Pergamon, (Amsterdam ; Boston, Mass) (2003).
- [Carrez17] P. Carrez, A.M. Goryaeva, and P. Cordier, Sci. Rep. **7**, 17640 (2017).
- [Chen05] J. Chen, T. Sekiguchi, R. Xie, P. Ahmet, T. Chikyo, et al., Scr. Mater. **52**, 1211–1215 (2005).
- [X.J. Chen08] X.J. Chen, S. Nakano, L.J. Liu, and K. Kakimoto, J. Cryst. Growth **310**, 4330–4335 (2008).
- [X. J. Chen08] X.J. Chen, S. Nakano, L.J. Liu, and K. Kakimoto, J. Cryst. Growth **310**, 4330–4335 (2008).
- [Chen10] X. Chen, S. Nakano, and K. Kakimoto, J. Cryst. Growth **312**, 3261–3266 (2010).
- [Christian95] J.W. Christian, and S. Mahajan, Prog. Mater. Sci. **39**, 1–157 (1995).
- [Ciftja14] A. Ciftja, and G. Stokkan, (2014).
- [Coutanson08] S. Coutanson, (2008).
- [Czochralski18] J. Czochralski, Z Phys Chem 219–221 (1918).
- [Dashevsky76] M.Y. Dashevsky, A.M. Eidenson, N.I. Kazimirov, and M.A. Khatsernov, Krist. Tech. **11**, 775–781 (1976).
- [Dash56] W.C. Dash, J. Appl. Phys. **27**, 1193 (1956).
- [Dash59a] W.C. Dash, J. Appl. Phys. **30**, 459 (1959).
- [Dash59b] W.C. Dash, J. Appl. Phys. **30**, 459 (1959).
- [Duffar14] T. Duffar, C.T. Nwosu, I.M. Asuo, J. Muzy, N.D.Q. Chau, et al., J. Cryst. Growth **401**, 404–408 (2014).
- [Dutartre89] D. Dutartre, Mater. Sci. Eng. B **4**, 211–216 (1989).
- [Eidenson75] A.M. Eidenson, and M.Y. Dashevsky, Krist. Tech. **10**, 681–693 (1975).
- [Elsner97] J. Elsner, R. Jones, P. Sitch, V. Porezag, M. Elstner, et al., Phys. Rev. Lett. **79**, 3672 (1997).
- [Fang13] H.S. Fang, Y.Y. Pan, L.L. Zheng, Q.J. Zhang, S. Wang, et al., J. Cryst. Growth **363**, 25–32 (2013).
- [Flemings74] M.C. Flemings, Metall. Trans. **5**, 2121–2134 (1974).
- [Fortin16] G. Fortin, V. Amaral De, Oliveira, D. Camel, and E. Pihan, . 20160122897 (2016).

- [Frank50] F. Frank, and W. Read, , in: Symposium on the Plastic Deformation of Cristalline Solids (Pittsburgh Report). p. 150 (1950).
- [Fujiwara12] K. Fujiwara, Int. J. Photoenergy **2012**, 1–16 (2012).
- [Fujiwara07] K. Fujiwara, K. Maeda, N. Usami, G. Sazaki, Y. Nose, et al., Scr. Mater. **57**, 81–84 (2007).
- [Fujiwara06a] K. Fujiwara, W. Pan, N. Usami, K. Sawada, M. Tokairin, et al., Acta Mater. **54**, 3191–3197 (2006).
- [Fujiwara06b] K. Fujiwara, W. Pan, N. Usami, K. Sawada, M. Tokairin, et al., Acta Mater. **54**, 3191–3197 (2006).
- [Gallagher52] C. Gallagher, Phys. Rev. **88**, 721 (1952).
- [Gallien14] B. Gallien, T. Duffar, and J.P. Garandet, J. Cryst. Growth **390**, 125–128 (2014).
- [Gao15] B. Gao, K. Jiptner, S. Nakano, H. Harada, Y. Miyamura, et al., J. Cryst. Growth **411**, 49–55 (2015).
- [Gao13] B. Gao, and K. Kakimoto, J. Cryst. Growth **384**, 13–20 (2013).
- [Gao16] B. Gao, S. Nakano, H. Harada, Y. Miyamura, and K. Kakimoto, J. Cryst. Growth (2016).
- [Bing Gao12a] B. Gao, S. Nakano, H. Harada, Y. Miyamura, T. Sekiguchi, et al., Cryst. Growth Des. **12**, 5708–5714 (2012).
- [B. Gao12] B. Gao, S. Nakano, H. Harada, Y. Miyamura, T. Sekiguchi, et al., J. Cryst. Growth **352**, 47–52 (2012).
- [Bing Gao12b] B. Gao, S. Nakano, and K. Kakimoto, Cryst. Growth Des. **12**, 522–525 (2012).
- [Garandet89] J.P. Garandet, J. Cryst. Growth **96**, 680–684 (1989).
- [George79] A. George, J. Phys. Colloq. **40**, C6–133–C6–137 (1979).
- [George72] A. George, C. Escaravage, G. Champier, and W. Schröter, Phys. Status Solidi B **53**, 483–496 (1972).
- [Gottschalk83] H. Gottschalk, J. Phys. Colloq. **44**, C4–69 (1983).
- [Hirth92] J.P. Hirth, and J. Lothe, Krieger Publishing Company, (Malabar, Fla) (1992).
- [Hosseinian16] E. Hosseinian, M. Legros, and O.N. Pierron, Nanoscale **8**, 9234–9244 (2016).
- [Hu15] D. Hu, S. Yuan, L. He, H. Chen, Y. Wan, et al., Sol. Energy Mater. Sol. Cells **140**, 121–125 (2015).
- [Hull07] D. Hull, and D.J. Bacon, , Materials science Butterworth-Heinemann, (Oxford) (2007).
- [Hull99] R. Hull, , EMIS data reviews series INSPEC, the Institution of Electrical Engineers (1999).
- [Hurle04] D.T.J. Hurle, and P. Rudolph, J. Cryst. Growth **264**, 550–564 (2004).
- [Imai83] M. Imai, and K. Sumino, Philos. Mag. A **47**, 599–621 (1983).
- [Indenbom79] V.L. Indenbom, Krist. Tech. **14**, 493–507 (1979).
- [IRTPV15] IRTPV, (2015).
- [IRTPV17] IRTPV, (2017).
- [Jay14] F. Jay, D. Muñoz, T. Desrues, E. Pihan, V. Amaral de Oliveira, et al., Sol. Energy Mater. Sol. Cells **130**, 690–695 (2014).
- [Jenkins95] T.E. Jenkins, Prentice-Hall (1995).
- [Jiptner14] K. Jiptner, B. Gao, H. Harada, Y. Miyamura, M. Fukuzawa, et al., J. Cryst. Growth **408**, 19–24 (2014).

- [Johnson85] S.M. Johnson, and K.C. Yoo, *Mater. Lett.* **3**, 419–424 (1985).
- [Jouini12] A. Jouini, D. Ponthenier, H. Lignier, N. Enjalbert, B. Marie, et al., *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **20**, 735–746 (2012).
- [Kaminski04] A. Kaminski, O. Breitenstein, J.P. Boyeaux, P. Rakotoniaina, and A. Laugier, *J. Phys. Condens. Matter* **16**, S9–S18 (2004).
- [Kivambe12] M.M. Kivambe, T. Ervik, B. Rynningen, and G. Stokkan, *J. Appl. Phys.* **112**, 103528 (2012).
- [Klapper00] H. Klapper, *Mater. Chem. Phys.* **66**, 101–109 (2000).
- [Koehler52] J.S. Koehler, *Phys. Rev.* **86**, 52–59 (1952).
- [Kohyama87] M. Kohyama, *Phys. Status Solidi B* **141**, 71–83 (1987).
- [Kohyama02] M. Kohyama, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **10**, R31 (2002).
- [Kubin13] L. Kubin, Oxford University Press (2013).
- [Kuroda74] T. Kuroda, and A. Ookawa, *J. Cryst. Growth* **24-25**, 403–406 (1974).
- [Kutsukake13] K. Kutsukake, N. Usami, Y. Ohno, Y. Tokumoto, and I. Yonenaga, *Appl. Phys. Express* **6**, 025505 (2013).
- [Lan17] C. Lan, A. Lan, C. Yang, H. Hsu, M. Yang, et al., *J. Cryst. Growth* **468**, 17–23 (2017).
- [Liu15] L. Liu, Q. Yu, X. Qi, W. Zhao, and G. Zhong, *Appl. Therm. Eng.* **91**, 225–233 (2015).
- [Lu11] Z. Lu, and S. Kimbel, *J. Cryst. Growth* **318**, 193–195 (2011).
- [Ma12] W. Ma, G. Zhong, L. Sun, Q. Yu, X. Huang, et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **100**, 231–238 (2012).
- [Mendelson64] S. Mendelson, *J. Appl. Phys.* **35**, 1570 (1964).
- [Miyamura14] Y. Miyamura, H. Harada, K. Jiptner, J. Chen, R.R. Prakash, et al., *J. Cryst. Growth* **401**, 133–136 (2014).
- [Möller11] H.J. Möller, C. Funke, D. Kreßner-Kiel, and S. Würzner, *Energy Procedia* **3**, 2–12 (2011).
- [Möller99] H.J. Möller, L. Long, M. Werner, and D. Yang, *Phys. STATUS SOLIDI Appl. Res.* **171**, 175–190 (1999).
- [Momprou12] F. Momprou, D. Caillard, M. Legros, and H. Mughrabi, *Acta Mater.* **60**, 3402–3414 (2012).
- [Müller97] P. Müller, H. Zogg, A. Fach, J. John, C. Paglino, et al., *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3007 (1997).
- [Nabarro47] F. Nabarro, *Proc. Phys. Soc.* **59**, 256 (1947).
- [Naerland09] T.U. Naerland, L. Arnberg, and A. Holt, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **17**, 289–296 (2009).
- [Nakajima12] K. Nakajima, R. Murai, K. Morishita, K. Kutsukake, and N. Usami, *J. Cryst. Growth* **344**, 6–11 (2012).
- [Nakajima17] K. Nakajima, S. Ono, Y. Kaneko, R. Murai, K. Shirasawa, et al., *J. Cryst. Growth* **468**, 705–709 (2017).
- [Nelson03] J. Nelson, World Scientific Publishing Company (2003).
- [Nguyen17] T.H.T. Nguyen, J.-C. Chen, C. Hu, C.-H. Chen, Y.-H. Huang, et al., *J. Cryst. Growth* **468**, 316–320 (2017).
- [Noda02] N. Noda, CRC press (2002).
- [Oriwol13] D. Oriwol, E.-R. Carl, A.N. Danilewsky, L. Sylla, W. Seifert, et al., *Acta Mater.* **61**, 6903–6910 (2013).

- [Oriwol17] D. Oriwol, M. Trempa, L. Sylla, and H.S. Leipner, *J. Cryst. Growth* **463**, 1–9 (2017).
- [Peierls40] R. Peierls, *Proc. Phys. Soc.* **52**, 34 (1940).
- [Peissker62] E. Peissker, P. Haasen, and H. Alexander, *Philos. Mag.* **7**, 1279–1303 (1962).
- [Pfeiffer87a] L. Pfeiffer, A.E. Gelman, K.A. Jackson, K.W. West, and J.L. Batstone, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1256 (1987).
- [Pfeiffer87b] L. Pfeiffer, A.E. Gelman, K.A. Jackson, K.W. West, and J.L. Batstone, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1256 (1987).
- [Pihan13] E. Pihan, *JNPV* (2013).
- [Priester10] L. Priester, and J. Thibault-Penisson, *Tech. Ing. Étude Métaux Alliages État Métallique base documentaire : TIB345DUO*. (2010).
- [Rajabzadeh14] A. Rajabzadeh, F. Momprou, S. Lartigue-Korinek, N. Combe, M. Legros, et al., *Acta Mater.* **77**, 223–235 (2014).
- [Ravi74] K. Ravi, and C. Varker, *J. Appl. Phys.* **45**, 263–271 (1974).
- [Ray71] I. Ray, and D. Cockayne, *Proc R Soc Lond A* **325**, 543–554 (1971).
- [Richter17] S. Richter, J. Bauer, and O. Breitenstein, *Phys. Status Solidi RRL - Rapid Res. Lett.* **11**, 1600354 (2017).
- [Rudolph07] P. Rudolph, C. Frank-Rotsch, U. Juda, S. Eichler, and M. Scheffer-Czygan, *Phys. Status Solidi C* **4**, 2934–2939 (2007).
- [Rudolph15] *Handbook of crystal growth. Vol. 2 Pt. B: Bulk crystal growth Growth mechanisms and dynamics*, 2. ed, Elsevier, (Amsterdam) (2015).
- [Schmid76] F. Schmid, , in: *Journal of Electronic Materials. minerals metals materials soc* 420 commonwealth Dr, Warrendale, PA 15086, pp. 436–437 (1976).
- [Schmid79] F. Schmid, *J. Electrochem. Soc.* **126**, 935 (1979).
- [Stoddard16] N. Stoddard, B. Gründig-Wendrock, A. Krause, D. Oriwol, M. Bertoni, et al., *J. Cryst. Growth* 272–275 (2016).
- [Stoddard08] N. Stoddard, B. Wu, L. Maisano, R. Russell, J. Creager, et al., , in: *Proceedings of the 18th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells and Modules: Materials and Processes*. Colorado: National Renewable Energy Laboratory. pp. 7–14 (2008).
- [Suezawa79] M. Suezawa, K. Sumino, and I. Yonenaga, *Phys. Status Solidi A* **51**, 217–226 (1979).
- [Sumino74] K. Sumino, *Mater. Sci. Eng.* **13**, 269–275 (1974).
- [Tallaire16] A. Tallaire, T. Ouisse, A. Lantrebecq, R. Cours, M. Legros, et al., *Cryst. Growth Des.* **16**, 2741–2746 (2016).
- [Tandjaoui13] A. Tandjaoui, N. Mangelinck-Noel, G. Reinhart, B. Billia, and X. Guichard, *Comptes Rendus Phys.* **14**, 141–148 (2013).
- [Tiller58] W.A. Tiller, *J. Appl. Phys.* **29**, 611 (1958).
- [Trempa16] M. Trempa, M. Beier, C. Reimann, K. Roßhirth, J. Friedrich, et al., *J. Cryst. Growth* **454**, 6–14 (2016).
- [Trupke06] T. Trupke, R.A. Bardos, M.C. Schubert, and W. Warta, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 044107 (2006).
- [Usami10] N. Usami, R. Yokoyama, I. Takahashi, K. Kutsukake, K. Fujiwara, et al., *J. Appl. Phys.* **107**, 013511 (2010).
- [Vanderschaeve07] G. Vanderschaeve, and D. Caillard, *Mater. Sci. Eng. A* **462**, 418–421 (2007).
- [Weber83] E.R. Weber, *Appl. Phys. A* **30**, 1–22 (1983).

[Werner94] M. Werner, M. Bartsch, U. Messerschmidt, and D. Baither, *Phys. Status Solidi A* **146**, 133–143 (1994).

[Yang15] Y.M. Yang, A. Yu, B. Hsu, W.C. Hsu, A. Yang, et al., *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **23**, 340–351 (2015).

[Yonenaga05] I. Yonenaga, *Mater. Sci. Eng. B* **124-125**, 293–296 (2005).

[Yonenaga84] I. Yonenaga, K. Sumino, and K. Hoshi, *J. Appl. Phys.* **56**, 2346 (1984).

[Zhang17] L. Zhang, Y. Gu, and Y. Xiang, *Acta Mater.* **126**, 11–24 (2017).

[Zhang15] X. Zhang, L. Gong, B. Wu, M. Zhou, and B. Dai, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **139**, 27–33 (2015).

Chapitre II. Matériels et méthodes

Nous présentons ici les techniques expérimentales utilisées dans ce travail. L'objectif est de combiner la simulation des contraintes par des méthodes numériques (chapitre III), avec des caractérisations expérimentales multiéchelles (chapitre IV et V), pour essayer de déterminer les mécanismes d'apparition des défauts cristallins.

Tout d'abord, nous détaillons les méthodes de solidification employées. Les techniques de caractérisation employées à l'INES sur les lingots pour déterminer la qualité électrique, suivies des techniques de révélation des défauts par voie chimique sont ensuite explicitées. Les techniques d'EBSD et de topographie X ont également servi à donner des informations à l'échelle mésoscopique. Enfin, nous décrirons les techniques utilisées au CEMES dans le cadre de ce travail, notamment la microscopie électronique en transmission et la technique de faisceau d'ions focalisés pour la détermination des défauts individuels.

II.1. Fours de croissance de lingot ML

La croissance avec germe nécessite un contrôle précis de la vitesse de fusion de la charge de silicium. Ce contrôle se fait par l'intermédiaire des différents éléments chauffants ou refroidissants du four. Au cours de la thèse, les deux lingots étudiés provenaient de deux fours différents qui sont décrits dans cette première partie. Le four GAIA et le four SUSI élaborent des lingots G2 (base $380 \times 380 \text{ mm}^2$). Cette taille est appelée taille laboratoire par comparaison aux fours industriels qui atteignent parfois le format G8 (section horizontale de $1340 \times 1340 \text{ mm}^2$). Dans un premier temps, les principes généraux d'élaboration de lingots monolike sont décrits, en nous appuyant sur le cas du four GAIA. Puis, nous présentons rapidement les spécificités des fours GAIA et SUSI, ainsi que les principales conséquences sur la microstructure des lingots.

II.1.1. Procédé d'élaboration d'un lingot monolike dans le cas du four GAIA

Les lingots monolikes sont obtenus par solidification dirigée en utilisant un pavage de germes monocristallins de base identique aux briques ($156 \times 156 \text{ mm}^2$) et d'épaisseur allant de 2 à 3 cm. Ces germes sont disposés au fond d'un creuset en silice couvert de nitrure de silicium oxydé pour permettre le démoulage du lingot [Drevet10; Jiptner12]. L'orientation des germes (qui

est protégée par un brevet) permet de former des joints de grains qui génèrent peu de défauts et se propagent presque verticalement (déviations de 1 cm en largeur pour 20 cm en hauteur).

Ensuite, au-dessus du pavage, des blocs de silicium de haute pureté (>9N) sont disposés pour remplir le creuset (Figure 2. 1). La charge n'est pas compacte, en raison des nombreux interstices entre les blocs de silicium. Le lingot est donc moins haut après le cycle. Le creuset est lui-même placé dans des contre-creusets en graphite. Enfin, cet ensemble est disposé dans un four, qui permet d'appliquer un cycle thermique adapté.



Figure 2. 1. Photo du creuset en silice contenant la charge de silicium et le contre creuset en graphite (lingot GAIA 89)

Les éléments principaux du four GAIA sont présentés sur la Figure 2. 2. Les éléments du four (creuset, contre-creuset, résistors, etc.) sont disposés dans une enceinte étanche, permettant de maintenir une atmosphère d'argon. La température dans le four est contrôlée grâce à deux résistors positionnés en haut et en bas de la charge de silicium. La température est suivie avec un thermocouple proche de chaque résistor et est contrôlée par un régulateur PID (Proportionnel-Intégrale-Dérivée). La zone chaude est isolée de l'enceinte refroidie à l'eau par des couches de fibre de carbone. Un volet placé sous le support en graphite peut être ouvert pour augmenter les échanges par rayonnement entre le support en graphite et l'enceinte en phase de solidification.

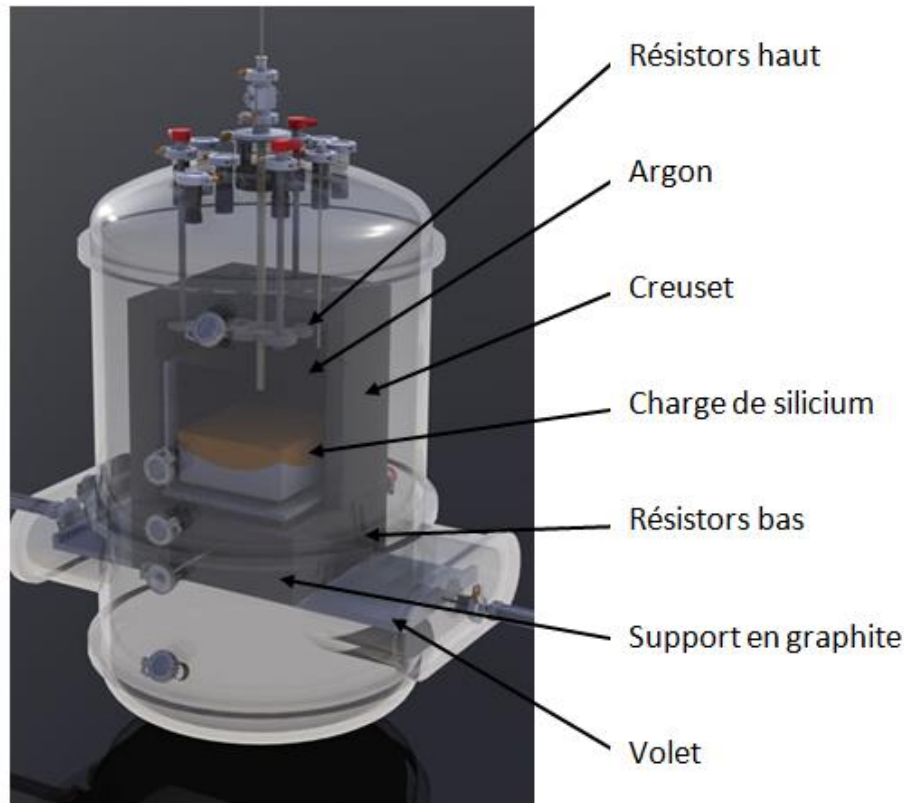


Figure 2. 2. Représentation schématique du four GAIA (prise de [Albaric12]).

Un cycle thermique de solidification dirigée avec germes est constitué de 4 étapes, également décrites sur la Figure 2. 3. Les températures indiquées ci-après ont une précision de $\pm 1\%$ (exprimés en $^{\circ}\text{C}$) en raison de la nature des thermocouples (type C).

- La première étape consiste à augmenter la température des germes et de la charge pour commencer la fusion du haut de la charge (température de fusion du Si : 1414°C [Lide09]). Les consignes en température sont tout d'abord identiques jusqu'à 1000°C , puis la chauffe de la zone haute augmente par rapport à la basse pour commencer la fusion par le haut de la charge en gardant les germes intacts.
- La fusion est obtenue en portant la zone de chauffe haute à une température de 1510°C , tout en maintenant une consigne basse légèrement inférieure au point de fusion (1410°C).
- La solidification (ou cristallisation) s'obtient en refroidissant par le bas et en stoppant la chauffe en haut. Concrètement, la température de consigne basse est abaissée de 1410°C à 1300°C en 50 min puis décroît jusqu'à 1000°C à raison de $20^{\circ}\text{C.h}^{-1}$. Dans le même intervalle de temps (13h30 min), la consigne haute diminue légèrement (de 1510°C à 1454°C), mais reste supérieure à la température de fusion pour maintenir un gradient dans le liquide positif, de l'ordre du K/cm.
- Enfin, une fois le lingot complètement solide, les consignes hautes et basses redeviennent identiques (1300°C) puis diminuent d'environ $100^{\circ}\text{C.h}^{-1}$ jusqu'au retour à la température ambiante. Ce refroidissement permet d'extraire la chaleur du lingot sans générer de trop fortes contraintes qui pourraient amener à une fissuration du lingot.

Au cours du cycle thermique, des étapes notoires, numérotées de 1 à 4 dans la Figure 2. 3 sont importantes pour contribuer à améliorer la qualité des lingots. Elles sont détaillées ci-dessous.

1. Dans la première partie de la chauffe, le four est mis sous vide. Au-dessus de 1000° C, le four est mis sous balayage d'argon à 600 mBar dans le but de minimiser la désoxydation du revêtement en nitrure de silicium [Camel17].
2. En fin de fusion, pour enclencher la solidification, on génère au travers du creuset isolant un flux de chaleur correspondant au minimum au retrait de chaleur latente de solidification souhaité. La décroissance du flux axial dans le liquide (baisse de T plafond) génère l'arrêt de la fusion. La vitesse de solidification devient positive et significative 1 à 2 heures après la fin de fusion.
3. La première étape en fin de solidification, parfois appelée recuit, consiste à appliquer une consigne plafond et sole proches en vue de diminuer le gradient axial dans le silicium solide. C'est une méthode pratique qui permet d'éviter la fissuration des lingots dans la phase de transition plastique/élastique du refroidissement ultérieur.
4. Les volets sont ouverts pour augmenter l'échange thermique avec la zone froide.

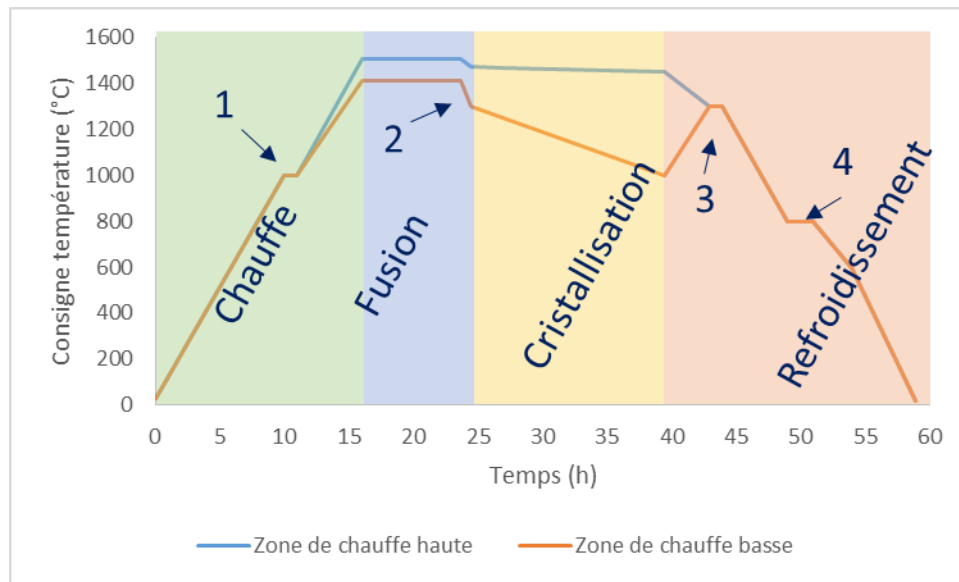


Figure 2. 3. Exemple de consigne thermique pour la réalisation d'un lingot monolike dans un four G2 avec 2 zones de chauffe.

Le cycle thermique présenté ici provient du four GAIA, mais les phases sont similaires pour les autres fours.

II.1.2. Spécificité des fours GAIA et SUSI

Dans le four GAIA, 2 dispositifs de mesure in-situ ont été utilisés pour cette thèse :

- Un dispositif standard de palpé mécanique de l'interface permet de connaître la position et la vitesse de fusion/solidification de l'interface solide liquide. À cet effet, une canne de quartz peut être insérée manuellement par le haut du four jusqu'à venir en butée

mécanique contre l'interface. La précision de la position de l'interface est constante et millimétrique. La précision induite sur la vitesse de croissance dépend donc fortement de l'intervalle de temps entre deux palpées ($\pm 2 \text{ mm.h}^{-1}$ pour deux palpées à 60 mn d'intervalle). Ce dispositif est utilisé pour tous les lingots utilisant une reprise sur germes (monolike ou HP-mc-Si) pour déterminer le temps d'arrêt de l'étape de fusion.

- Un dispositif d'insertion de dopants permet d'ajouter quelques dizaines de grammes de matière, par exemple du silicium dopé, en cours de cycle. Pour cela, le matériau à insérer est propulsé vers le bain liquide au moment souhaité par une différence de pression d'argon au travers d'une canne d'alumine. C'est la méthode utilisée pour marquer l'interface solide-liquide (voir chapitre III.2.2).

La spécificité du four GAIA est que seuls le haut et parfois le bas du four sont chauffés par des résistances. Les côtés du lingot sont isolés par le creuset mais, tout au long du procédé, des fuites de chaleurs ont lieu à travers ceux-ci. Les bords du lingot sont en conséquence plus froids que le reste du lingot. L'interface solide-liquide est donc plus haute sur les bords qu'au milieu : l'interface est concave. À cause de cette morphologie d'interface, les grains apparaissent au niveau du creuset puis sont propagés dans le lingot [Duffar14]. Cela mène à des lingots dont la part multicristalline augmente rapidement avec la hauteur (Chapitre I Figure 1.9a).

Le four SUSI est un four G2 conçu pour fabriquer des lingots monolike avec une interface solide/liquide convexe avec un « fort » gradient axial. À cet effet, il est équipé d'un échangeur de chaleur spécifique et d'éléments de chauffe latéraux. L'interface solide liquide devient convexe ce qui est favorable à une croissance monolike (chapitre I Figure 1.9b). En effet, la propagation radiale des macles à partir des bords de germes est réduite dans le cas d'une interface convexe.

Les études microstructurales réalisées dans ce travail ont porté sur un lingot élaboré dans le four SUSI. Le choix du four SUSI est associé à la fraction « monocristalline » ou plus précisément orientée $\langle 100 \rangle$ comme le germe, qui permet d'étudier les défauts issus des germes et de la croissance sur toute la section et sur toute la hauteur. Le choix spécifique du lingot SUSI 81 est associé à sa hauteur. Le lingot SUSI 81 (Figure 2. 4b) est le premier lingot monolike réalisé dans le four SUSI de hauteur proche de celle des lingots industriels ($> 27 \text{ cm}$). Cette caractéristique est essentielle pour pouvoir étudier la formation des défauts de type sous-joint. En effet, la caractérisation de durée de vie sur tranche verticale de lingot (Figure 2.4), illustre que la proportion de défauts électriquement actifs (en vert) couvre une surface croissante avec la hauteur lingot. Un avantage additionnel de ce choix est qu'une brique (D) de ce lingot a été coupée en wafers et que la structure cellulaire des dislocations y a été caractérisée par topographie X à l'ESRF dans le cadre de la thèse de V. Amaral [Amaral De Oliveira16], permettant ainsi de croiser différentes méthodes de caractérisation.

Notons que la simulation des contraintes dans le chapitre III utilise le four GAIA pour ses possibilités d'ajouts de matériaux et la disponibilité de son modèle thermique. Et que la disposition des défauts est étudiée sur un lingot du four SUSI pour les qualités cristallines décrites ci-dessus.

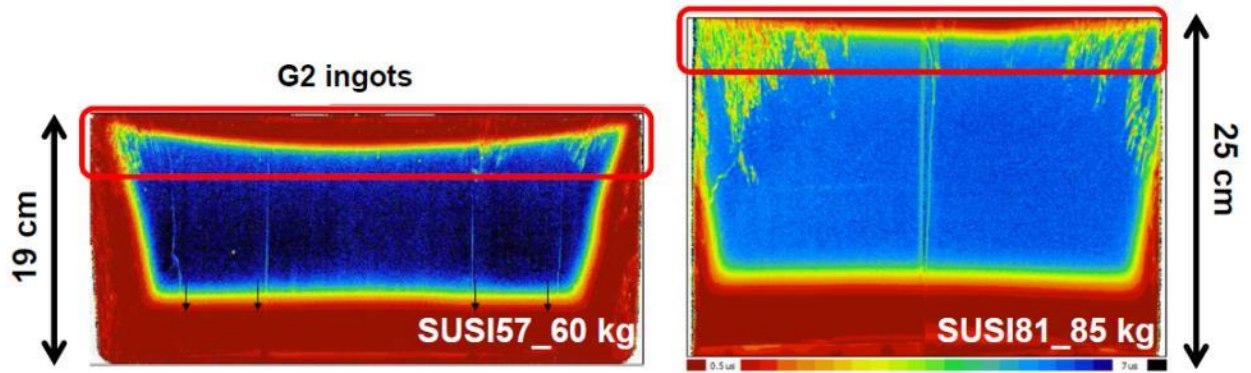


Figure 2. 4. Illustration extraite de [Pihan14]: comparaison de DDV des porteurs sur tranches verticales de brique illustrant le lien apparent hauteur/courbure/surface couverte par les sous joints. Dans les encadrés rouges, la densité de défaut et la courbure d'interface solide/liquide sont plus élevées pour le lingot haut.

II.2. Caractérisation macroscopique des défauts.

Dans cette partie, nous allons présenter les diverses techniques utilisées pour connaître la disposition des défauts dans le lingot. Elles permettent une mesure sur les briques après découpe et sur des plaques de dimensions très variées.

II.2.1. Imageries en transmission infrarouge

La technique FTIR permet d'analyser la concentration des éléments légers oxygène et carbone. Les lingots sont découpés en briques de section $15,6 \times 15,6 \text{ cm}^2$ qui sont rectifiées. Une image en transmission sur une large gamme de longueurs d'onde ($1,2$ à $1,6 \text{ }\mu\text{m}$) est effectuée sur toute l'épaisseur de la brique grâce à une source d'infrarouge (lampe halogène) et une caméra infrarouge. La Figure 2. 5 montre un exemple d'image obtenue pour le lingot GAIA 89. En contraste clair, on peut voir une macule qui change la réflexion de la lumière. Un nuage de précipités apparaît comme une zone sombre sur les images prises avec cette technique. Les voiles de précipités visibles comme des lignes presque horizontales épaisses et sombres correspondent aux positions d'insertion de plaquettes dopantes in-situ lors de la solidification. La résolution millimétrique ne permet pas de résoudre individuellement les précipités (Si_3N_4) dont la dimension est de quelques dizaines de microns. Pour visualiser ceux-ci individuellement, il est possible d'effectuer une imagerie en transmission IR dans un microscope optique sur des tranches d'épaisseurs millimétriques ($< 4 \text{ mm}$). Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé la microscopie en transmission infrarouge pour déterminer si des précipités étaient présents au niveau des défauts cristallins après révélation chimique.

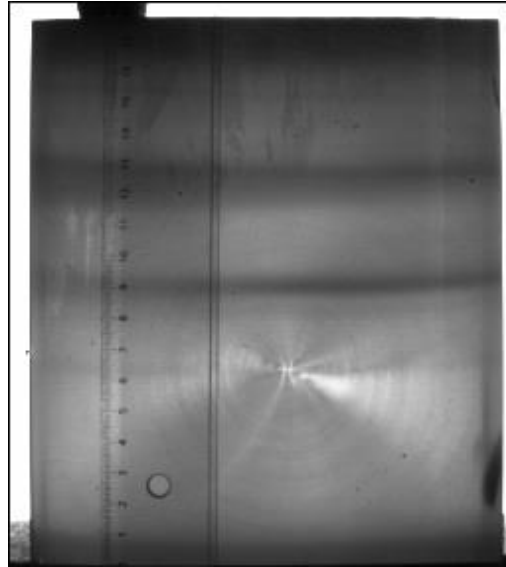


Figure 2. 5. Image en transmission infrarouge de la brique (15,6x15,6 cm²) rectifiée du lingot GAIA 89.

Selon l'utilisation, le schéma de découpe des briques est modifié. Dans notre cas, les découpes sont réalisées avec du fil diamant et sont présentées au cas par cas dans les chapitres.

II.2.2. Mesure de la durée de vie de porteurs (DDV)

Lorsqu'un semi-conducteur (SC) est soumis à une stimulation lumineuse, et si l'énergie des photons est supérieure à la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction, une quantité Δn d'électrons et de trous est générée. Ce niveau initial d'injection vient s'ajouter aux concentrations n_0 et p_0 d'équilibre de porteurs de charge. Une fois la stimulation terminée, le SC retourne à son état d'équilibre. Le temps caractéristique de la décroissance exponentielle de $\Delta n(t)$ est appelé durée de vie. Ce temps varie selon divers mécanismes de recombinaison (bande à bande, Auger, Shockley Read-Hall) [Daanoun15]. Sa mesure informe donc sur la qualité électronique du matériau.

Une méthode pour mesurer la durée de vie des porteurs de charges minoritaires est d'utiliser l'effet photoconductif. La conductivité augmente lorsque le niveau d'injection augmente (et donc l'illumination). Si l'on excite brièvement le semi-conducteur par une source laser, on peut mesurer la décroissance de la conductivité du matériau pour obtenir la durée de vie des porteurs minoritaires.

Dans ce travail, l'équipement utilisé est le SEMILAB WT 2010-D. Les sources lasers ($\lambda = 904$ nm et 980 nm) permettent d'illuminer localement l'échantillon sur une surface circulaire de 1 mm de diamètre. La décroissance de conductivité sans contact est effectuée par une mesure indirecte de la réflectivité micro-onde (MWPCD pour MicroWave PhotoConductivity Decay). En mode cartographie, les échantillons peuvent être de grande taille, car la mesure se fait point par point.

Lors d'une mesure, la durée de vie mesurée dite effective (τ_{eff}) est liée à la durée de vie du matériau massif (τ_{bulk}) par la relation suivante :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_{other}} \quad \text{Equ. 2. 1}$$

Où τ_{other} est la durée de vie des porteurs induite par les mécanismes de recombinaison, en premier lieu la recombinaison en surface d'un échantillon. Nos mesures sont réalisées sur tranches épaisses (> 5 mm) brutes de découpe. La surface limite donc la valeur haute de la durée de vie mesurable autour de $6-8\mu s$ pour le silicium de type P à $1,5$ Ohm.cm avec le laser à 904 nm et autour de $16-20\mu s$ avec le laser à 980 nm (cas de la cartographie MW-PCD présentée Figure 2. 6b). Les valeurs typiques de τ_{bulk} pour le silicium de type P à $1,5$ Ohm.cm sont de quelques centaines de microsecondes. Lorsque la valeur mesurée est inférieure à la limitation due à la surface (cas des zones rouges et jaunes de la figure 2.4b), la durée de vie mesurée est limitée non plus par la surface mais par le matériau. Cette technique de mesure appliquée à des blocs et plaques épaisses permet donc de localiser les zones de durée de vie des porteurs très faible, mais ne permet en aucun cas de déterminer la valeur de la durée de vie dans les zones de bonne qualité électronique.

II.2.3. Imagerie par Photoluminescence (PL)

Les recombinaisons bande à bande sont radiatives et sont donc à l'origine d'une émission de photons. Ce phénomène est appelé photoluminescence et se produit d'autant plus que le niveau d'injection est élevé. À température ambiante, pour des résistivités de l'ordre du Ohm.cm, le taux d'émission spontanée R de photons dépend du niveau de dopage $[N_A]$ et du niveau d'injection $[\Delta n]$ comme décrit dans la relation suivante:

$$R = B \cdot N_A \cdot \Delta n \quad \text{Equ. 2. 2}$$

où B est le coefficient de recombinaison radiative.

Lorsque le temps d'illumination est grand devant la durée de vie, un niveau d'injection stationnaire (Δn) est atteint. Celui-ci est alors proportionnel à la durée de vie effective du dispositif.

L'imagerie des densités de porteurs par photoluminescence (PL) est une technique de plus en plus utilisée dans le photovoltaïque car elle permet de caractériser spatialement et rapidement la qualité électronique du matériau [Trupke06]. Dans cette étude, nous utilisons un système de PL commercial LIS-R2 de la société BT Imaging. Les échantillons peuvent être des plaques ($15,6 \times 15,6$ cm²), des wafers ou des briques qui nécessitent 2 prises d'image. Ils sont excités homogènement par un laser de 915 nm. Les photons émis par la recombinaison radiative sont captés par une caméra CCD pour faire une image de la surface en nombre de photons reçus par pixel, ou nombre de coups, avec une résolution spatiale de $160\mu m$ (Figure 2. 6). Les défauts recombinants diminuent localement le niveau d'injection et donc les recombinaisons radiatives et sont donc plus sombres. Comparativement à la mesure MW-PCD (Figure 2. 6b), l'avantage de ce système est qu'il permet d'obtenir rapidement (en moins de 10 s) et à plus haute résolution, une image pour laquelle le nombre de coups par pixel est directement proportionnel à la durée de vie effective du dispositif mesuré.

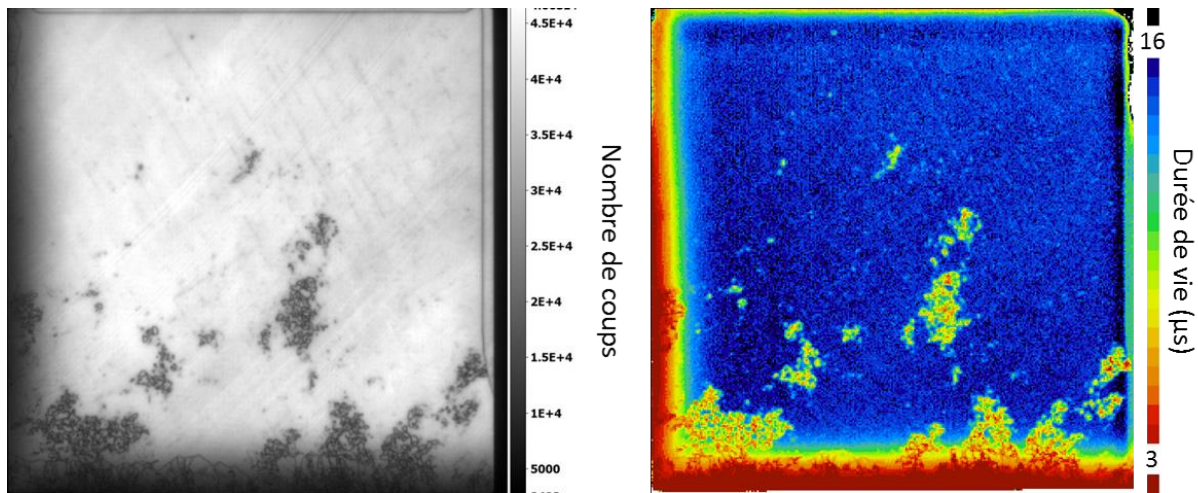


Figure 2. 6. Image par PL (gauche) en nombre de coups par pixel et cartographie de la durée de vie des porteurs par MW-PCD avec la source laser 980 nm (droite) de la tranche horizontale de SUSI à la hauteur 124 cm.

II.2.4. Mesure de la résistivité

La résistivité est l'inverse de la conductivité. Dans le semi-conducteur, elle dépend de différents paramètres comme le dopage [Vapaille89]. Elle est aussi mesurée avec le SEMILAB WT 2010-D. La mesure s'effectue par courants de Foucault aussi appelé « eddy currents » [Karmazsin01] en excitant une bobine avec un courant alternatif, qui crée un champ magnétique appelé « champ magnétique primaire ». À l'approche d'un semi-conducteur, le champ magnétique induit un courant (appelé EDDY currents) qui décroît avec la résistivité du matériau. Ce courant génère un champ magnétique dit secondaire qui modifie le champ magnétique total. Ce phénomène est enregistré par mesure de capacitance. La mesure de résistivité par cette technique a une précision relative de $\pm 5\%$ pour un matériau de résistivité homogène sur un volume supérieur $15 \times 15 \times 15 \text{ mm}^3$ lorsque la résistivité est de l'ordre du Ohm.cm. Nous utiliserons cette technique pour valider le marquage de l'interface solide liquide par l'insertion de dopant (chapitre III.2.2).

II.2.5. Mesure FTIR

Lorsqu'il est présent sous forme d'atomes isolés dans le silicium, l'oxygène adopte une position interstitielle (O_i) et le carbone une position substitutionnelle (C_s). La technique FTIR (Fourier Transform InfraRed spectroscopy) est employée pour déterminer leur concentration dans les lingots de silicium, quelle que soit la technique de croissance. Cette technique consiste à quantifier l'absorption d'un faisceau infrarouge par le matériau en fonction de la longueur d'onde. La présence de pic d'absorption informe sur la présence d'une liaison chimique particulière et son intensité sur la concentration de cette liaison. Les liaisons $Si-O_i$ et $Si-C_s$ sont respectivement associées aux pics d'absorption 1106 cm^{-1} et 607 cm^{-1} . Les amplitudes des pics permettent alors de calculer les concentrations en oxygène interstitiel et en carbone substitutionnel dans le matériau selon les expressions suivantes:

$$[O_i] = 3,03 \times 10^{17} \times 2,3 \times \frac{A_0}{W}$$

[Shimura94;Yang01] [ASTM F121-83]

$$[C_s] = 1 \times 10^{17} \times 2,3 \times \frac{A_0}{W}$$

[Carroll01] [ASTM F123-83]

Equ. 2. 3

où A_0 est l'amplitude du pic d'absorption et W l'épaisseur de l'échantillon. Pour cette mesure, il est indispensable que l'épaisseur et le chemin optique correspondent, les deux faces de l'échantillon doivent donc être parfaitement parallèles et mécaniquement polies. Nos échantillons ont une épaisseur de 2 mm. La résolution spatiale des mesures effectuées est associée à la géométrie circulaire ($\Phi = 6$ mm) du faisceau incident.

Dans le lingot SUSI 81 (Figure 2. 7), le comparatif du profil de concentration de carbone ($k = 0,07$) avec la loi de Scheil-Gulliver permet d'estimer une forte contamination en carbone du bain liquide au début de la solidification de l'ordre de $3,1 \times 10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$. Cette contamination initiale est très élevée et caractéristique du four SUSI. À partir de la hauteur lingot 150 mm, ce même comparatif permet d'affirmer que la croissance de précipités de carbure de silicium est significative, à une position indéterminée du bain liquide. Les variations radiales d'oxygène et de carbone dissous incorporés dans le solide sont très faibles sur toute la hauteur du lingot SUSI 81 (Figure 2. 7).

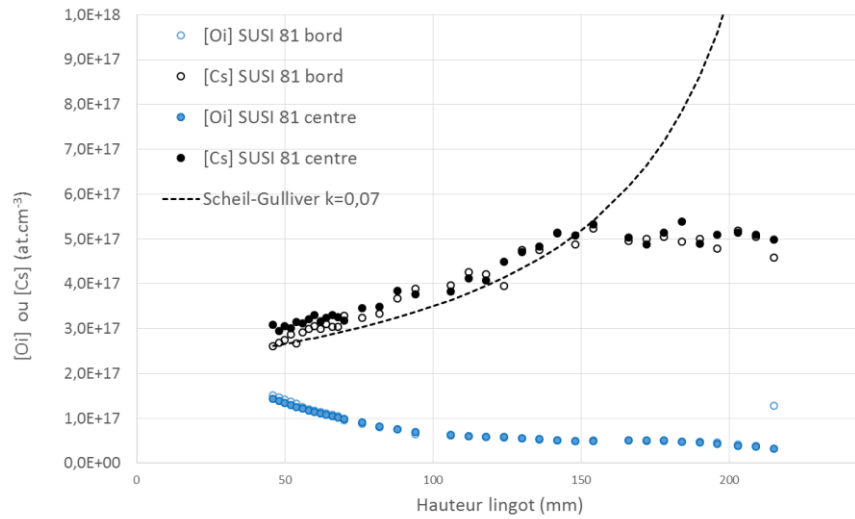


Figure 2. 7. Concentration en carbone substitutionnel et oxygène interstitiel mesuré par FTIR en fonction de la hauteur du lingot SUSI 81 pour deux positions radiales (centre et bord). La position « bord » se situe en milieu de face latérale à 2 cm du bord de lingot. Pour la ségrégation du carbone suivant la loi de Scheil-Gulliver, $k = 0,07$ et $C_0 = 3,07 \times 10^{18} \text{ at.cm}^{-3}$.

II.3. Révélation des défauts cristallins par voie chimique

Pour faire un lien entre les cartographies de défauts électriquement actifs à l'échelle macroscopique et les caractérisations microstructurales, il est important de connaître la répartition macroscopique des défauts structuraux. Deux types d'attaques chimiques ont été utilisés.

La variante de l'attaque Sirtl [Sirtl61] utilisée ([50% HF- 25 % H₂O - 25 % CrO₃]) permet une attaque rapide de la surface. Elle est utilisée pour former des figures d'attaque de 30 µm en moins de 5 min (Figure 2. 8a). Nous avons employé cette attaque sur des plaques de silicium de la taille des briques, c'est-à-dire de section 156 × 156 mm² et d'épaisseur 7 mm. La taille importante (30 µm) des figures d'attaque permet de les voir à l'œil nu ou avec un scanner haute définition (Figure 2. 8b). Lorsque le plan d'attaque est d'orientation <111>, cette révélation chimique permet l'identification sans ambiguïté des dislocations par la forme tétragonale des figures d'attaque. Cette méthode est utilisée pour compter les dislocations à de faibles densités (<10³ cm⁻²). Dans notre cas, les vues de sections horizontales utilisées ont une orientation <100> normale à la surface, les figures d'attaques sont circulaires et l'on ne peut exclure que suivant l'état de surface en particulier, des figures d'attaques autres ne soient pas présentes. Avec la forte épaisseur attaquée (quelques centaines de µm), des dislocations non orientées perpendiculairement à la surface, comme des boucles, peuvent former plusieurs figures suivant leurs géométries. Nous mentionnons ce point pour souligner la valeur relative des comptages par cette méthode lorsque la longueur des segments de dislocations est de l'ordre de l'épaisseur décapée (structure cellulaire des dislocations).

Dans le chapitre 4, les images avec un scanner haute résolution après une attaque Sirtl de 5 min sont utilisées pour quantifier les défauts cristallins présents. Avant attaque Sirtl, un polissage grossier (dernière étape : SiC-1 µm) est réalisé.

L'attaque Wright [Jenkins77] est plus lente. La solution utilisée est composée de 30 ml HNO₃, 60 ml HF, 60 ml d'acide acétique, 1 g CrO₃, de 2 g de nitrate de cuivre hydraté (Cu (NO₃)₂·3H₂O) et de 60 ml d'eau déionisée. Elle permet donc d'avoir des figures d'attaque moins importantes (Figure 2. 8c) qui ne se recouvriront pas forcément pour des observations au microscope optique ou au MEB. Les temps d'attaque utilisés sont de 3 minutes, ce qui permet d'obtenir des figures d'attaque d'environ une centaine de nanomètres. La faible dimension de la figure d'attaque en fait une technique adaptée aux observations microscopiques des zones de densité élevée de dislocations (≈10⁶ cm⁻²). Avant attaque Wright, un polissage fin (dernière étape silice colloïdale) est réalisé.

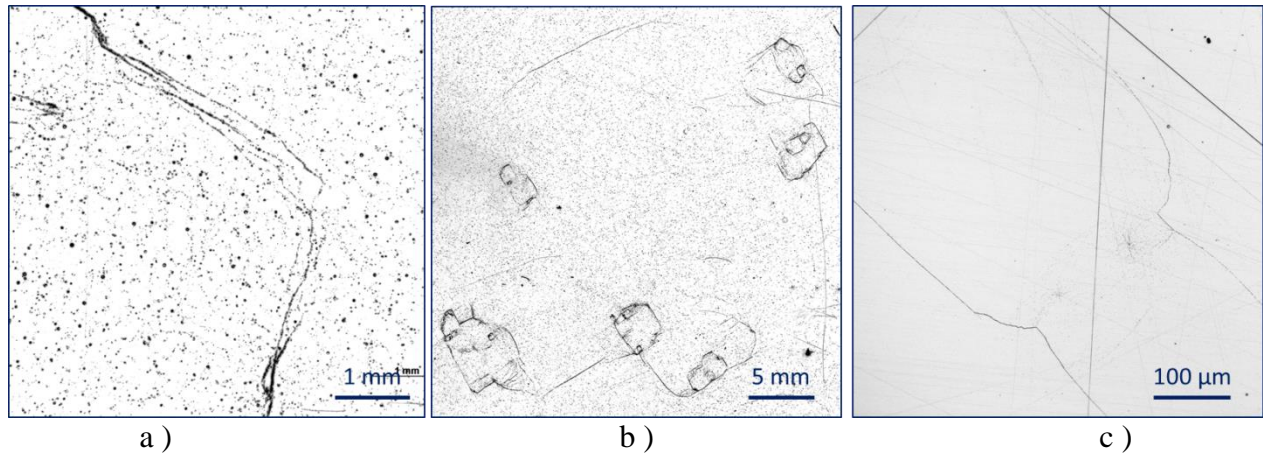


Figure 2. 8. Micrographies après attaque SIRTSL 5 min : Images obtenues par microscopie optique a), par scanner haute résolution b). Image au microscope optique après attaques Wright c).

II.4. EBSD

Comme les joints de grains produisent des désorientations à longue distance, une façon de les observer et de les quantifier est d'utiliser, sur échantillons polis, la diffraction des électrons rétrodiffusés (electron backscatter diffraction, EBSD). Nous avons effectué ces cartographies sur des échantillons de silicium monolike découpés verticalement. Les échantillons ont été sélectionnés grâce à la photoluminescence. Les résultats sont présentés dans le chapitre 4.2.2.

La technique EBSD repose sur le principe de l'enregistrement de pseudo diagrammes de Kikuchi résultants de la diffraction des électrons rétrodiffusés. Le faisceau électronique d'un MEB interagit avec la surface des échantillons, placée à 70° de l'horizontale dans le MEB. Cet angle permet en effet, d'après la théorie de l'EBSD [Schwartz00], de maximiser le contraste des acquisitions. Lorsque les électrons sont rétrodiffusés vers la surface de l'échantillon, ils diffractent avec la structure cristalline et forment des pseudos diagrammes de Kikuchi, caractéristiques du cristal et de son orientation. Il est ainsi possible, par comparaison avec des banques de données de diagrammes de Kikuchi préalablement établies, de déterminer les phases constituant le matériau, ainsi que leur orientation cristalline. Plus précisément, une transformée de Hough des diagrammes est effectuée, ce qui donne un écart angulaire entre les plans cristallins. Cet écart est alors comparé à une base d'angles connus pour divers cristaux (par exemple $(111)/(001) = 54^\circ$ dans le cubique). L'acquisition d'une cartographie d'orientation se fait par balayage point par point de la surface de l'échantillon. On connaît donc en chaque point la phase cristalline, et son orientation.

Le signal EBSD provenant des dernières couches atomiques des échantillons, la préparation des surfaces doit être particulièrement soignée. Elle a consisté en un polissage par des suspensions diamantées de $9\ \mu\text{m}$, $3\ \mu\text{m}$ et $1\ \mu\text{m}$, et en une étape de finition de 12h d'une suspension de silice colloïdale dans de l'eau. L'étape de finition, en plus d'améliorer le polissage, attaque la surface de l'échantillon à différentes vitesses selon l'orientation cristalline, cela permet de révéler les différents grains en attaquant plus spécifiquement les joints ou sous-joints de grains.

Les images EBSD ont été réalisées avec un Nova NanoSEM 630 FEG-SEM équipé d'un détecteur OXFORD Nordlys Nano d'une précision de 0,1 degré. La taille de la zone analysée est de 20 x 70 mm² avec un pas d'acquisition de 10 µm, ce qui donne une durée d'acquisition de l'ordre de 2 jours par échantillon.

II.5. Topographie aux rayons X en faisceau blanc

Le rayonnement synchrotron de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) couvre un spectre allant des micro-ondes aux rayons gamma. Nos expériences sont réalisées sur la ligne « BM05 » ; le faisceau polychromatique a des énergies comprises entre quelques keV et 200 keV.

La topographie X utilise la diffraction des rayons X pour caractériser les défauts cristallins et les déformations à longue distance dans des monocristaux de tailles centimétriques [Martin98]. Cette technique permet de caractériser en une seule exposition le cristal en fournissant un diagramme de Laue constitué de plusieurs taches de diffraction (Figure 2. 9). Chaque tache de diffraction correspond à une image topographique et toutes les parties de l'échantillon sont imagées simultanément, chacune sélectionnant la longueur d'onde pour laquelle la loi de Bragg est vérifiée (Figure 2. 10). Ce diagramme est capturé sur films photographiques (AGFA structurix D3-SC), la taille des films est de 17,6 cm x 12,5 cm et leur résolution spatiale est d'environ 2 µm.

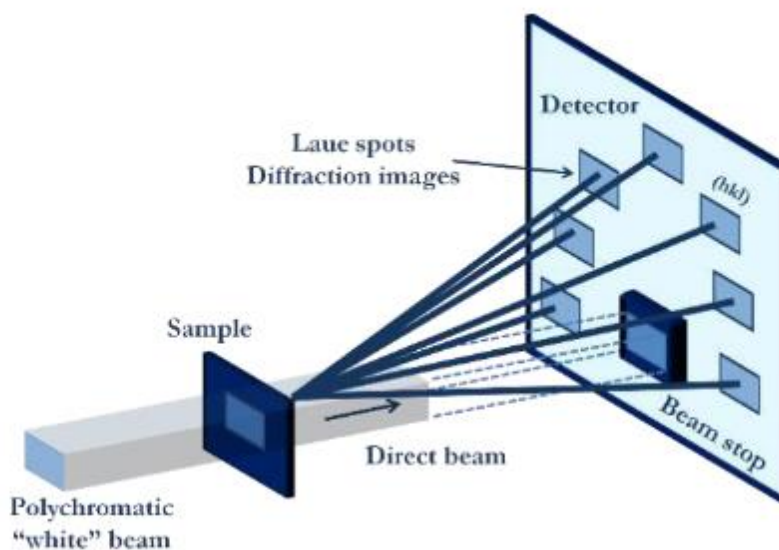


Figure 2. 9. Schéma d'une expérience de topographie synchrotron en mode Laue

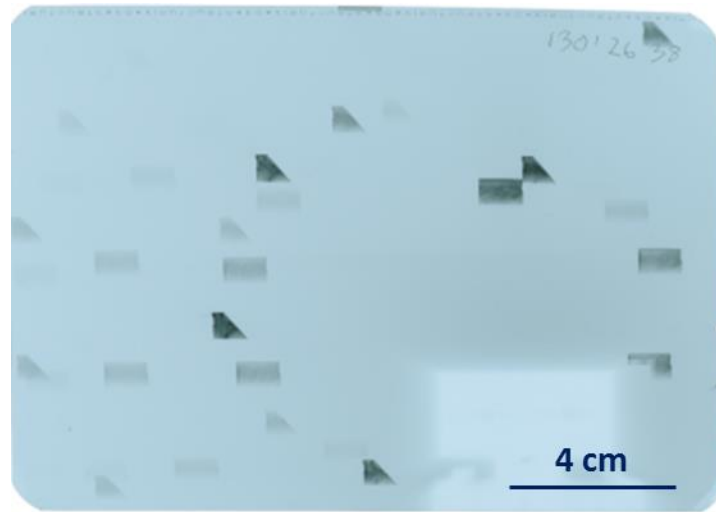


Figure 2. 10. Image d'un film photographique pour un échantillon de silicium

Les échantillons utilisés à l'ESRF avaient des épaisseurs de quelques centaines de microns. Travaillant avec un monocristal, leur orientation est connue. Les échantillons sont disposés avec la direction de croissance vers le faisceau et les directions [100] et [010] horizontales et verticales. Cette disposition permet d'avoir la diffraction des plans [100] et [010] et [220] à droite, au-dessus, et en diagonale du beam-stop qui est une pièce de cuivre qui absorbe le faisceau direct.

Après acquisition des images sur les films photographiques, la première étape est d'indexer les tâches (hkl) observées. Ensuite, les défauts cristallins apparaissent par changement de contraste. De manière similaire au MET, les dislocations apparaissent comme des lignes noires, car elles déforment localement la maille et diminuent localement l'intensité diffractée. De part et d'autre des sous-joints et joints de grains, le réseau cristallin subit une désorientation qui conduit à une désorientation similaire des faisceaux diffractés. Les taches de diffraction de part et d'autre de ces interfaces sont donc séparées sur le film, d'une distance qui permet le calcul de la désorientation de la manière suivante :

$$\delta\theta = \frac{\text{distance matrice/sous joint}}{\text{distance échantillon/film}} \quad \text{Equ. 2. 4}$$

Dans notre cas, la distance échantillon/film est de 300 mm. Un sous-joint de grains désorienté de 0,1 degré par rapport à la matrice est visible par un décalage de 0,52 mm sur le film. La résolution spatiale des films étant de 2 μm , les désorientations minimales visibles sur le film sont de $3,8 \times 10^{-4}^\circ$.

II.6. Microscopie électronique en transmission (MET)

II.6.1. Généralités

La microscopie électronique en transmission (MET) est basée sur la dualité onde corpuscule des électrons proposée en 1925 par De Broglie. Les électrons interagissent avec la

matière de façon élastique ou inélastique et produisent plusieurs types de signaux secondaires (Figure 2. 11). Il serait trop long de décrire ici toutes les possibilités de la MET en termes d'analyse chimique, structurale ... Un bon ouvrage de référence pour en donner un aperçu est le livre de Williams et Carter [Williams08]. Nous présentons ici rapidement les techniques de MET utilisées dans ce travail.

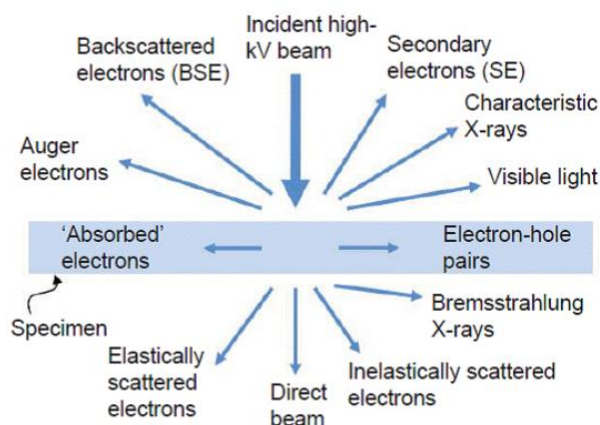


Figure 2. 11. Différents signaux générés par l'interaction d'un faisceau d'électrons haute énergie avec la matière d'un échantillon mince. Les directions des signaux ne représentent pas toutes les directions physiques réelles (pris de [Williams08]).

II.6.2.Observation des défauts au MET

La MET utilise des échantillons qui doivent être suffisamment minces, pour être transparents aux électrons. Typiquement 50 à 500 nm d'épaisseur en fonction du type de matériau et d'analyses recherchées. Il existe plusieurs méthodes de préparation de ces lames minces, dont certaines sont décrites dans le paragraphe suivant.

En mode conventionnel, utilisé dans ce travail, l'imagerie MET repose sur le principe de la diffraction élastique des électrons par le réseau cristallin. Ainsi, les images sont obtenues en orientant la zone concernée de l'échantillon de façon à ce qu'elle satisfasse la loi de Bragg, et plus spécifiquement à ce qu'une seule famille de plans cristallins soit en orientation de Bragg. Cette condition est aussi appelée "deux ondes", car en plus du faisceau transmis ("T" sur la figure 2.12a), on trouve en général un faisceau diffracté fort ainsi que d'autres "taches" de diffraction plus faibles. Ces taches, régulièrement espacées, sont caractéristiques d'une famille de plans cristallins donnés, perpendiculaires à la rangée de taches (si le microscope est corrigé en rotation, ce qui est le cas dans cette étude). À partir de cette figure de diffraction, on peut former une image en champ clair (Figure 2. 12b) ou en champ sombre (Figure 2. 12c), en ne sélectionnant que le faisceau transmis ou l'un des faisceaux diffractés, respectivement.

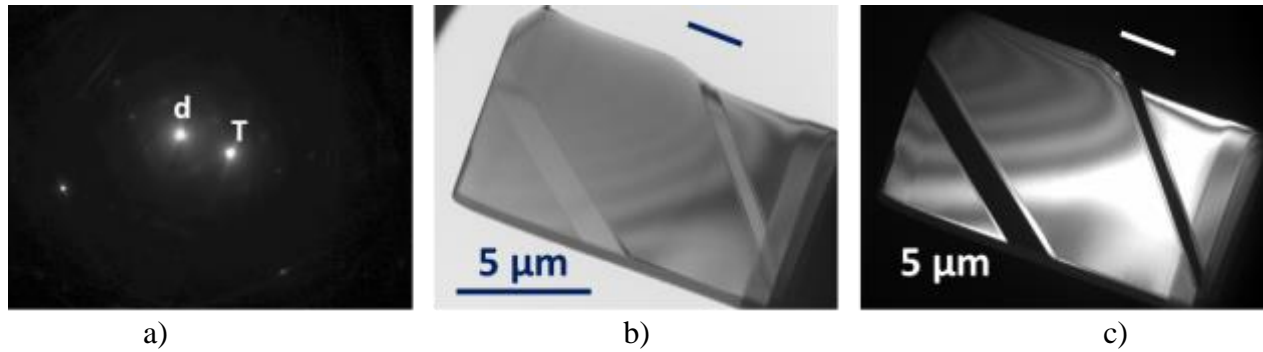


Figure 2. 12. Diagramme de diffraction en "deux ondes" correspondant à une seule famille de plans diffractants (plans (010)) a). Image en "champ clair" réalisée en sélectionnant le faisceau transmis (T sur la figure a) b). Image en "champ sombre" réalisée en sélectionnant le faisceau diffracté (d sur la figure a) c). Dans tous les cas, on dit que la condition de diffraction ou d'image correspond à $g=040$ (la famille de plans diffractants en a, reportée par un trait noir et blanc sur les images b) et d)). Les bandes sombres parallèles sur l'image c) correspondent à des micromacles (voir chapitre V).

À partir de plusieurs clichés de diffraction en deux ondes ou en axe de zone (non montré) obtenus à plusieurs inclinaisons de la lame mince dans le MET on peut aussi remonter à l'orientation complète de l'échantillon observé. Celle-ci peut être représentée de plusieurs façons, mais on utilise fréquemment la projection stéréographique. Par exemple, la lame extraite par FIB (voir II.6.3) observée sur la Figure 2.12 présente l'orientation donnée sur la Figure 2. 13, la condition d'observation étant proche de la direction $\langle 0\bar{1}0 \rangle$ sur la projection stéréographique ($\vec{g} = \langle 040 \rangle$).

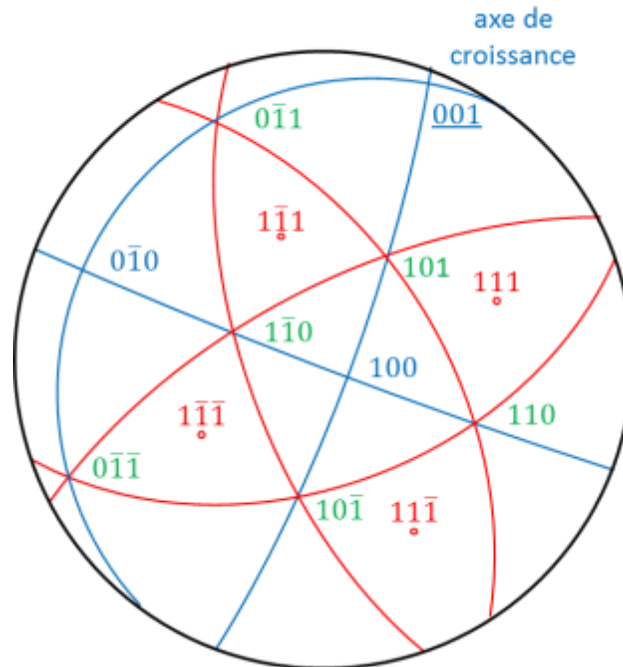


Figure 2. 13. Projection stéréographique de la lame dans la figure précédente.

Pour imager les défauts et notamment les dislocations, on se sert du fait que, localement, la zone correspondant à la dislocation est distordue par rapport au réseau parfait et sera vue plus

sombre (de l'intensité est soustraite au faisceau transmis) qu'une zone ne diffractant pas (et qui laisse donc passer l'essentiel du faisceau transmis). C'est le principe du contraste de diffraction, qui permet d'imager la plupart des défauts cristallins. En champ sombre, comme on utilise un faisceau diffracté, c'est le contraire qui se passe: la zone observée apparaît noire (elle contribue peu au faisceau diffracté) et le défaut apparaît blanc. Un exemple de dislocation observée en champ clair/champ sombre est donné sur la Figure 2. 14 avec un vecteur de diffraction parallèle à la direction $\langle 111 \rangle$.

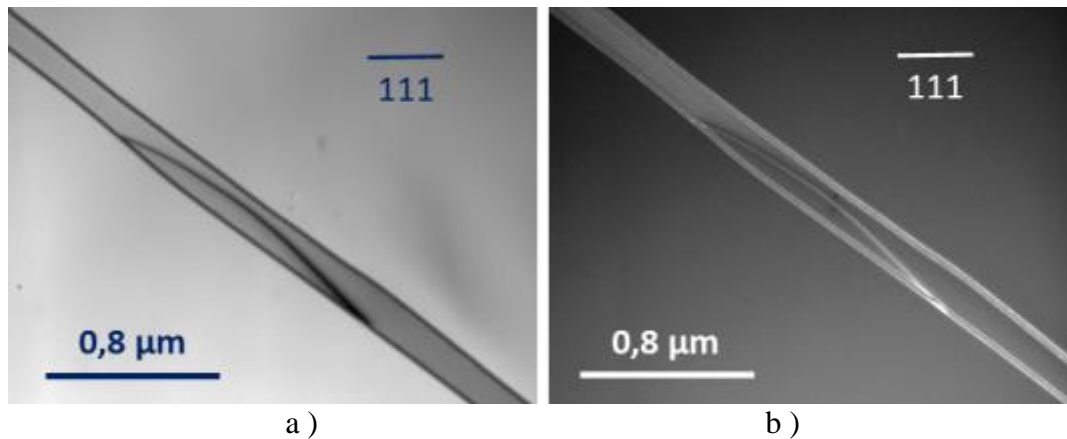


Figure 2. 14. Champ clair a) et champ sombre b) d'une dislocation dans une micromacle

Pour déterminer le vecteur de Burgers \vec{b} des dislocations, la méthode d'extinction dite ($\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$) a été utilisée. Cette relation repose sur le fait qu'une dislocation induit un cisaillement (vecteur de Burgers) dans une seule direction du cristal. Toutes les directions perpendiculaires à ce cisaillement ne seront que peu affectées. Lorsqu'on image la zone de la dislocation avec un vecteur de diffraction (c'est à dire des plans cristallins) perpendiculaire à \vec{b} , la dislocation est invisible, ou "hors contraste". Dans le cas général, il faut trouver 3 directions d'observation différentes où les dislocations ne diffractent pas pour trouver leur vecteur de Burgers. Dans le cas du silicium, la majorité des dislocations étant de type $a/2\langle 110 \rangle$ (dislocations parfaites) ou $a/6\langle 112 \rangle$, (dislocations partielles de Shockley), 2 extinctions suffisent. Dans le cas d'un essai de traction in-situ où le plan de glissement des dislocations est identifié par ses traces, une seule condition d'extinction est suffisante [Couret93]

Pour plus de détails sur l'identification des défauts cristallins, on peut se référer au tome 3 de Edington, au tome 3 de Williams et Carter ou aux articles précurseurs de Hirsch, Howie et Whelan [Edington76;Hirsch60;Williams08].

Pour cela, la projection stéréographique utilisée pour orienter l'échantillon permet de se repérer dans le cristal et d'incliner la lame mince de façon à utiliser tel ou tel \vec{g} c'est-à-dire d'orienter le cristal pour le mettre dans différentes conditions de diffraction.

Le microscope utilisé dans cette étude est un Jeol 2010 à filament LaB_6 . La tension d'accélération utilisée est 200 kV. Différents porte-objets ont été utilisés : simple inclinaison, inclinaison et rotation ainsi que le porte-objet de traction *in-situ* à chaud.

II.6.3. Préparation des échantillons MET

Plusieurs méthodes ont été utilisées, en fonction des observations envisagées. Les méthodes du tripode et la préparation « lift-out » par faisceau d'ions focalisés (FIB) sont utilisées pour des observations post-mortem. Une préparation spécifique est utilisée pour la préparation d'échantillons de traction. Chaque méthode nécessite une diminution de la taille des échantillons afin qu'ils puissent rentrer sur les différents porte-objets et de leur épaisseur pour qu'ils soient transparents aux électrons. Une première découpe grossière des plaques préalablement découpées en pavés de dimension $(3,1 \times 3,1 \times 0,7 \text{ cm}^3)$ est effectuée avec une scie à disque diamant Isomet 4000 pour parvenir à des lamelles de $2-3 \times 0,1 \times 0,7 \text{ cm}^3$. Quant aux échantillons tripode et de traction, ils sont découpés à nouveau avec une scie à fil diamant Well (Figure 2. 15. 10a) pour atteindre respectivement les dimensions $1 \times 1 \times 0,3 \text{ mm}$ et $3 \times 1 \times 0,3-0,6 \text{ mm}^3$. Pour l'amincissement jusqu'à une épaisseur de 100-300 nm, l'une des méthodes suivantes est utilisée.

Technique tripode:

Cette technique nécessite un échantillon carré d'environ $1 \times 1 \times 0,3 \text{ mm}$. Elle consiste à créer un biseau en polissant 2 faces non parallèles, à l'aide de disques diamant de granulométrie décroissante ($30 \mu\text{m}$ à $0,5 \mu\text{m}$) collés temporairement sur le plateau en verre d'une polisseuse lente (Figure 2.15b). La zone mince est obtenue en bord de biseau à la fin de l'étape finale de polissage par de la silice colloïdale appliquée pendant 10 min sur un feutre tournant à vitesse rapide (30 t.min^{-1}). L'échantillon est rincé à l'eau sur un feutre propre avant d'être collé à la colle époxy sur une grille en cuivre afin d'être manipulable. Le tout est ensuite décollé dans l'acétone et rincé à l'éthanol.

Dans certains cas, un polissage supplémentaire peut-être réalisé à l'aide d'un amincisseur ionique (PIPS Gatan®, 3keV).

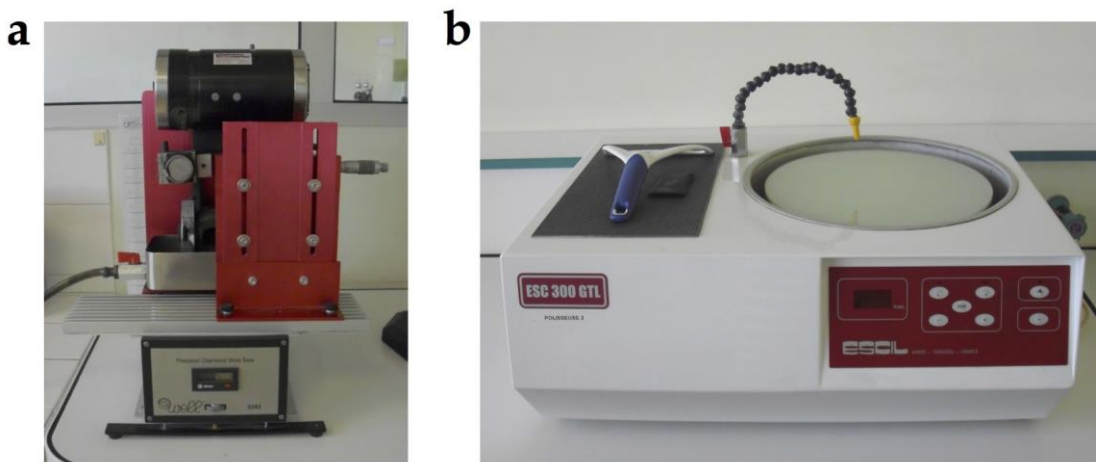


Figure 2. 15. Équipement de préparation d'échantillons. Découpeuse à fils diamant a), Polisseuse mécanique b)

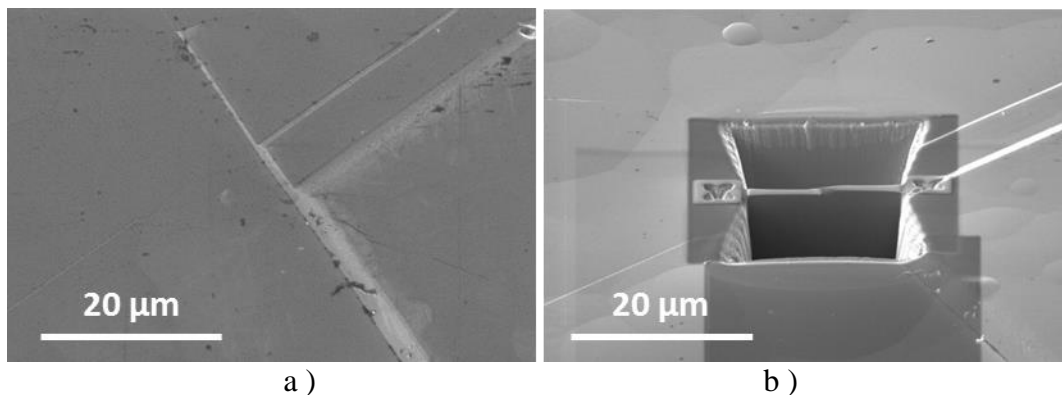
Technique du lift-out par FIB :

Dans ce travail, les échantillons ont été préparés en utilisant un FEI Helios 600i. Cet appareil combine une colonne électronique (de type SEM) à une colonne ionique dont les ions (Ga^+) sont issus d'une source de métal liquide de gallium. Les 2 colonnes forment un angle (52°)

et permettent l'observation simultanée d'un échantillon en mode ionique ou électronique. Les ions sont aussi utilisés pour graver la matière avec une résolution de l'ordre de 5 nm.

Des dépôts de Pt et de W sont généralement effectués sur la zone à prélever, pour améliorer la qualité des échantillons afin d'éviter le phénomène de "curtaining" [Giannuzzi05]. Ceci a été réalisé en injectant des précurseurs gazeux organométalliques $((\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{CH}_3))$ et $\text{W}(\text{CO})_6$ qui sont décomposés ("crackés") localement par le faisceau d'ions ou d'électrons pour faire un dépôt localement défini. La méthode d'extraction, qui permet d'obtenir un échantillon manipulable avec une épaisseur de l'ordre de 200 nm est décrite ci-dessous.

1. Choix de la zone de l'échantillon : En utilisant la colonne électronique, l'échantillon est observé pour trouver une zone d'intérêt repérée grâce aux figures d'attaque et réaliser une lame mince contenant le défaut.
2. Protection de la surface : Cette étape est constituée de deux dépôts. Elle commence par un dépôt de platine lent par l'intermédiaire du faisceau électronique et est suivie d'un dépôt rapide à l'aide de la colonne ionique. L'épaisseur du dépôt est en général de 1 à 2 microns.
3. Découpe : Deux fosses sont creusées de part et d'autre d'une "tranche" épaisse (2 μm) contenant la future lame. Cela est fait à fort courant (9,3 nA). On découpe ensuite les bords et le dessous de cette tranche.
4. Prélèvement : La tranche est extraite à l'aide d'un micro-manipulateur Omniprobe pour être collé sur une demi-grille adaptée aux porte-échantillons MET. Le collage sur le micromanipulateur puis sur la grille est aussi fait par dépôt de platine.
5. Amincissement grossier : L'échantillon est aminci à 2 ou 0,9 nA pour approcher la transparence électronique. Cela permet aussi d'obtenir 2 faces parallèles. Il est important d'incliner la lame par rapport au faisceau ionique de 1 ou 2° de chaque côté pour compenser la forme Gaussienne du faisceau.
6. Amincissement final : De même qu'à l'étape précédente, mais avec un courant plus faible (80 pA) et un angle de compensation plus important (2°)
7. Finition : après avoir imagé l'échantillon avec la colonne SEM, l'échantillon est douché avec un faisceau de faible énergie (5 puis 2 KeV) et de faible courant (10 pA) pour enlever une partie de la couche amorphe résiduelle. En fait on utilise des faisceaux de plus en plus fins pour enlever la couche écrouie par le polissage précédent, comme en polissage mécanique classique.



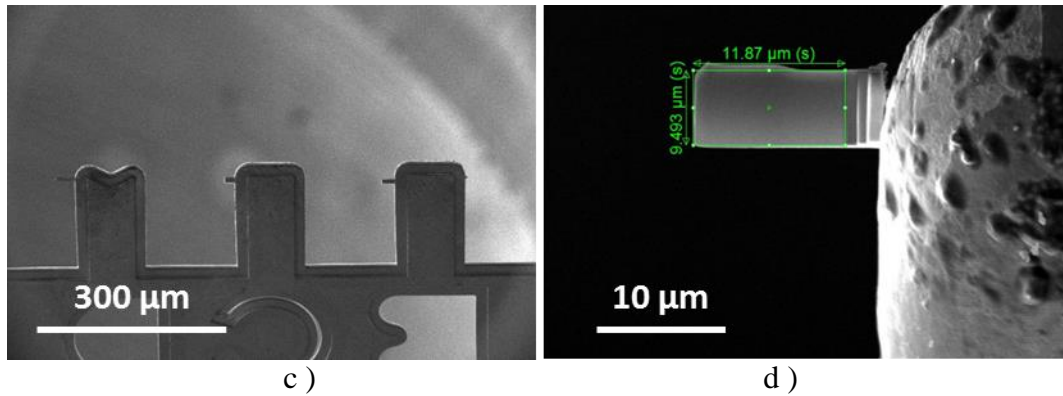


Figure 2. 16. Images en microscopie électronique à balayage des figures d'attaques correspondant à des macles a) après l'ouverture des puits avec un angle de 52° b), 3 lames FIB sur une grille Omniprobe c) et dimensions de la lame (l'épaisseur est de 200 nm) d)

Typiquement, ces étapes permettent d'obtenir un échantillon de $\approx 10 \times 5 \mu\text{m}$ et de $\approx 200 \text{ nm}$ d'épaisseur, qui est collé sur une grille MET en cuivre (standard) ou en molybdène (dans le cas où l'on voudrait effectuer des recuits in-situ).

Préparation d'échantillon de traction *in-situ*

Un échantillon de traction in-situ doit à la fois contenir une zone mince assez grande (car on ne sait pas exactement où la déformation va s'initier) et être préhensile de part et d'autre pour pouvoir exercer une traction. On découpe donc des petits rectangles de $3 \times 1 \text{ mm}$ et d'environ 300 à 600 microns d'épaisseur. Puis, les étapes suivantes sont effectuées.

1. Polissage face 1 : la première face est polie miroir avec les papiers diamant, nettoyée à l'éthanol.
2. Polissage face 2 : Le but de cette étape est d'amincir suffisamment l'échantillon ($50 < e < 80 \mu\text{m}$), pour optimiser le temps des étapes de finition ultérieures, tout en permettant une manipulation des échantillons avec des pinces. Ceci est fait avec des papiers SiC (Tableau 5. 2. 1).
- 3.

Tableau 5. 2. 1. Liste des papiers SiC utilisés et épaisseur visée.

Papier abrasif	Épaisseur de l'échantillon visée
1200	150 μm
2400	100 μm
4000	$50 < e < 80 \mu\text{m}$

4. Meulage concave : L'échantillon est collé à l'aide de cire "Crystal bond" (fusion 80°C , soluble dans l'acétone) sur un support en pyrex, puis poli par les rotations perpendiculaires de ce support et de celle d'un feutre imbibé d'une solution de pâte diamantée $1 \mu\text{m}$. L'échantillon est contrôlé jusqu'à l'apparition d'une concavité dont les bords deviennent rouges par transparence, lorsque la partie abrasée est plus fine que $\approx 20 \mu\text{m}$. Il est ensuite poli jusqu'à l'apparition d'une couleur jaune ($e < 10 \mu\text{m}$), en utilisant des temps de polissage plus courts. Cette étape se fait sur une meuleuse concave 340 de chez Gatan et dure environ 5 à 10 minutes.

5. Collage sur grille : La face supérieure de l'échantillon est lavée à l'éthanol avec un coton-tige. Puis, l'échantillon est décollé du support de meulage concave dans l'acétone, puis de nouveau rincé à l'éthanol, enfin collé sur une grille MET circulaire. Cette étape est délicate, car il faut centrer le creux de la concavité dans de la rondelle, et éviter de mettre de la cire sur cette zone.
6. Perçage : La rondelle est collée ou pincée sur un support du système de polissage ionique de précision (PIPS, Gatan). Ensuite, l'échantillon est percé à l'aide de faisceaux d'ions faisant un angle de 7° avec la surface, en utilisant une tension d'accélération de 5 keV. La durée nécessaire au perçage varie entre 15 min et 2 h, en fonction du positionnement de l'échantillon et de l'épaisseur au centre de la partie meulée précédemment. L'approche du perçage est repérable par l'apparition d'une tache iridescente. Il faut alors surveiller attentivement l'échantillon, pour garder le trou formé le plus petit possible. À ce point, l'échantillon présente une zone transparente aux électrons.
7. Décollage : L'échantillon est décollé de la grille dans un bain d'acétone. Ensuite, il est rincé dans un bain d'éthanol puis séché rapidement sur une plaque chauffante pour éviter les résidus dans la zone mince.
8. Collage. L'échantillon est collé directement sur des rectangles en Ta dans le porte-objet de traction avec une colle-ciment à base de zircone et d'alumine (« Cotronics 908 »). Le collage sera décrit dans le paragraphe suivant après la présentation du porte-objet de traction *in-situ* à chaud.

Ce procédé est une version modifiée du procédé utilisé aux CEMES pour la réalisation d'essais de traction d'échantillons métalliques. Ceux-ci, beaucoup moins fragiles, sont amincis par électro-polissage et collés sur des grilles de traction en cuivre ou en tantale. Les problèmes récurrents que nous avons rencontrés avec cette méthode étaient dus au fait que lors de la montée en température, la grille se dilatait davantage que le Si et provoquait sa facture avant d'arriver dans une plage où le Si est plastique. Dans le chapitre V, les modifications réalisées et les différents supports utilisés pour améliorer le taux de manipulation sont présentés.

II.6.4. Protocole de traction In-Situ

Porte-objet de traction à chaud.

Ce porte-objet (PO) a été développé au CEMES et permet d'effectuer des tractions *in-situ* dans le MET jusqu'à 1400°C . Le nez du PO, en superalliage base Ni, accueille un mini four fait de feuilles de tantale et dans lequel les résistances sont fabriquées sur place à partir de perles d'alumine et de fil de tungstène (Figure 2. 17b). La déformation des échantillons se fait en fixant l'échantillon entre un mors mobile et un mors fixe, tous les deux en alumine. La mise en température est assurée par le passage d'un courant dans les résistances qui est calibré préalablement en faisant fondre des éléments connus (Al, Bi, Cu...)

Comme décrit précédemment, pour nous affranchir du problème de différence de coefficient de dilatation thermique entre la grille métallique et l'échantillon en Si, cette grille est coupée en deux rectangles, placés préalablement sur les mors du PO. Ensuite, les 2 extrémités de l'échantillon sont collées sur les carrés de tantale avec la colle-ciment.

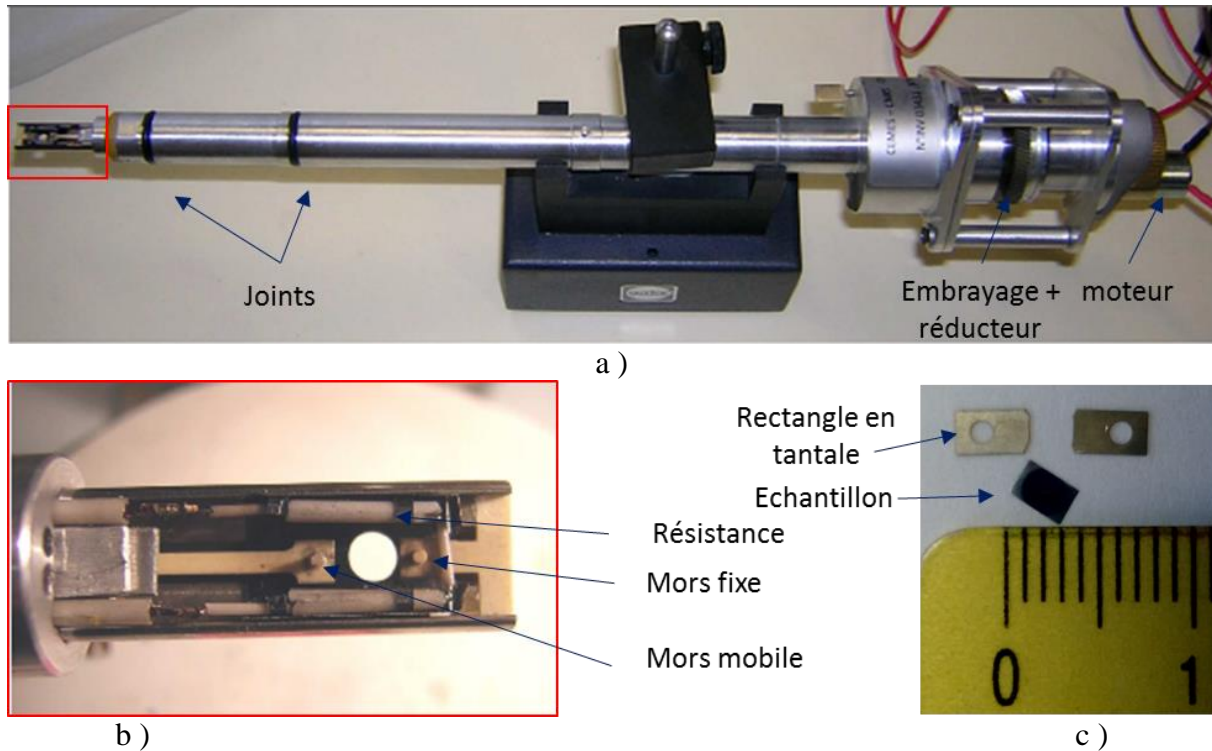


Figure 2. 17. Porte-objet de traction haute température. a) Photo du dispositif complet, photo de la zone portant l'échantillon correspond au rectangle rouge de la figure a b), Échantillon et rectangles de Ta (grille coupée en deux) sur lesquels est collé l'échantillon en Si c).

Contrôleur.

Le porte-objet est piloté par deux contrôleurs : l'un pour la température, l'autre pour la traction. La température est contrôlée par une alimentation de courant qui a été étalonnée en puissance en faisant fondre différents matériaux dans le microscope. Concernant la traction, le déplacement du mors n'est pas mesuré, la déformation de l'échantillon n'est donc pas connue. Même avec cette information, la contrainte produite ne serait pas calculable car la section des échantillons est faible et dépend trop de la préparation de la lame mince. Ainsi, la mesure de la contrainte est faite par l'intermédiaire de la courbure des dislocations [Couret93].

Manipulation

Au cours de la manipulation, un système vidéo enregistre le signal fourni par la caméra MegaView III (SIS) du microscope. Les autres données de l'expérience (tilt, grandissement, etc.) sont enregistrées vocalement sur la bande-son du film.

1. Insertion du porte-objet : cette opération nécessite l'utilisation d'une valve pour ralentir la mise sous vide de l'échantillon, afin d'éviter les risques de fissuration.
2. Branchement : Les 2 alimentations (moteur, résistances) sont branchées.
3. Rampe : La température est montée par paliers de 100°C avec des pauses de 1 min jusqu'à 1100°C. Un palier de 20 min est réalisé à 400°C pour être sûr que le ciment-colle est pris.

4. Mise en contact : une fois que la température désirée est atteinte, il faut rattraper les jeux. Le mors est ainsi déplacé manuellement jusqu'à mettre l'échantillon en tension. La mise en tension est repérée par un changement rapide des contours d'extinction dans l'échantillon.
5. Embrayage : Le moteur est embrayé au mors. À partir de maintenant, les mouvements du mors sont effectués uniquement par l'alimentation qui permet de faire une traction à vitesse très lente (de l'ordre de $0,1 \mu\text{m/s}$).

Début d'enregistrement : quand les premiers mouvements de défauts sont repérés, l'enregistrement de la caméra est lancé. Les vidéos sont enregistrées à 22 images /seconde (légèrement plus faible que le taux vidéo normal de 25 images/seconde).

Analyse des expériences in-situ/vidéos

Le dépouillement se fait en utilisant 2 logiciels. Dans un premier temps, le logiciel Audacity permet de visualiser l'intensité sur la bande-son. Ce logiciel est utilisé pour répertorier rapidement les opérations réalisées lors de la manipulation. Un tableau répertoriant le temps, le grandissement, la température et le tilt est ainsi réalisé.

À l'aide des temps récupérés dans la bande-son, la vidéo est découpée avec Virtual Dub/Avidemux en section de température identique. Ensuite, chaque section est visualisée pour trouver des dislocations isolées en mouvement. Durant leur traversée de l'écran, il ne faut pas de changement de tilt ou de position. Deux images de la dislocation sont ensuite extraites de la vidéo et leur déplacement est visualisé en effectuant une soustraction d'image avant/après en utilisant le logiciel Gimp ou Photoshop. Le rayon de courbure est mesuré en superposant une ellipse de taille variable à l'image. Le rapport a/b de l'ellipse est donné par le rapport de projection entre le plan de glissement de la dislocation (en général de type (111) et celui de l'écran de la caméra (horizontal). Le rayon de courbure correspond au grand axe de l'ellipse.

Finalement la vitesse est mesurée à partir de la soustraction et du temps entre les 2 images et la contrainte locale résolue sur le plan de glissement à partir du rayon de courbure de la dislocation. Pour une dislocation isolée, on peut remonter à la contrainte appliquée à partir du facteur de Schmid du système de glissement activé (mesuré à partir de la projection stéréographique).

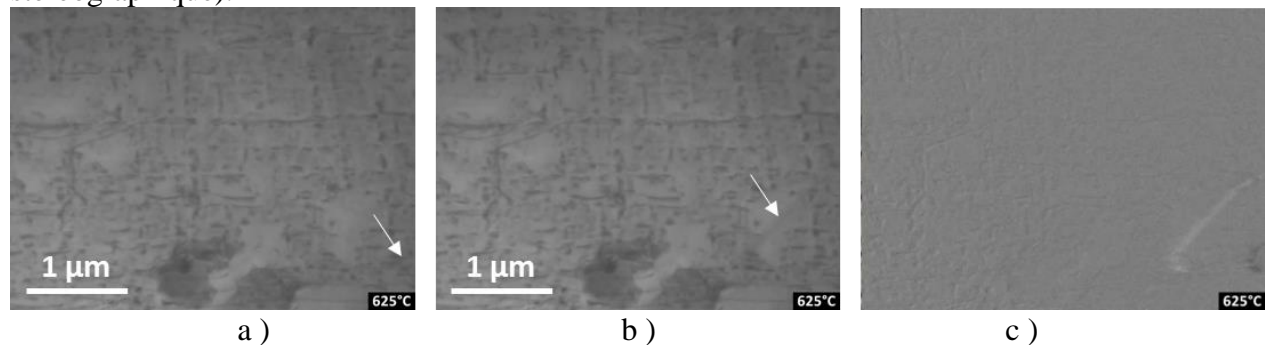


Figure 2. 18. 2 images extraites une vidéo contenant une dislocation en mouvement temps 1 a), 0,32 s après le temps 1 b) résultat de la soustraction des images précédentes avec augmentation de contraste en c)

Bibliographie

- [Albaric12] M. Albaric, Pelletier, D., Pihan, E., Plassat, N., and Jouini, A., (2012).
- [Amaral De Oliveira16] V. Amaral De Oliveira, Thèse, (Grenoble, France) (2016).
- [Camel17] D. Camel, B. Drevet, V. Brizé, F. Disdier, E. Cierniak, et al., *Acta Mater.* **129**, 415–427 (2017).
- [Carroll01] M.S. Carroll, , in: A Dissertation Presented to the Faculty of Princeton University in Candidacy for the Degree of Doctor of Philosophy (2001).
- [Courret93] A. Courret, J. Crestou, S. Farenc, G. Molenat, N. Clement, et al., *Microsc. Microanal. Microstruct.* **4**, 153–170 (1993).
- [Daanoun15] M. Daanoun, Université Grenoble Alpes (2015).
- [Drevet10] B. Drevet, O. Pajani, and N. Eustathopoulos, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94**, 425–431 (2010).
- [Duffar14] T. Duffar, C.T. Nwosu, I.M. Asuo, J. Muzy, N.D.Q. Chau, et al., *J. Cryst. Growth* **401**, 404–408 (2014).
- [Edington76] J. Edington, , *Monographs in Practical Electron Microscopy in Materials Science* Philips Technical Library (1976).
- [Giannuzzi05] L.A. Giannuzzi, B.W. Kempshall, S.M. Schwarz, J.K. Lomness, B.I. Prenitzer, et al., , in: Giannuzzi, L.A., and Stevie, F.A. (Eds.), *Introduction to Focused Ion Beams: Instrumentation, Theory, Techniques and Practice*. Springer US, (Boston, MA), pp. 201–228 (2005).
- [Hirsch60] P.B. Hirsch, and M. Whelan, *Phil Trans R Soc Lond A* **252**, 499–529 (1960).
- [Jenkins77] M.W. Jenkins, *J. Electrochem. Soc.* **124**, 757 (1977).
- [Jiptner12] K. Jiptner, H. Harada, Y. Miyamura, M. Fukuzawa, and T. Sekiguchi, *Mater. Sci. Forum* **725**, 247–250 (2012).
- [Karmazsin01] E. Karmazsin, *Tech. Ing. Méthodes Therm. Anal.* **base documentaire : TIB384DUO**. (2001).
- [Lide09] CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data, 90. ed., 2009 - 2010. ed, CRC Press, (Boca Raton, FLA.) (2009).
- [Martin98] J.-L. Martin, A. George, and J.-L. Martin, , *Traité des matériaux* Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (Lausanne) (1998).
- [Pihan14] E. Pihan, *IWCGT-6 Berlin*, (2014).
- [Schwartz00] A.J. Schwartz, M. Kumar, B.L. Adams, and D.P. Field, Springer (2000).
- [Shimura94] F. Shimura, Academic Press, New York (1994).
- [Sirtl61] E. Sirtl, and A. marie Adler, *Z. Fuer Met.* **52**, 529–31 (1961).
- [Trupke06] T. Trupke, R.A. Bardos, M.C. Schubert, and W. Warta, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 044107 (2006).
- [Vapaille89] A. Vapaille, *Tech. Ing. Propr. Électr. Électrochim.* **base documentaire : TIB336DUO**. (1989).
- [Williams08] D.B. Williams, and C.B. Carter, Springer, (New York) (2008).
- [Yang01] D.R. Yang, and H.J. Möller, *Solid State Phenom.* **82-84**, 707–712 (2001).
- [ASTM] *Annual Book of ASTM Standards (Philadelphia: ASTM) procedures F121-83 and F123-83 for oxygen and carbon respectively*

Chapitre III. Évaluation des contraintes thermomécaniques

Les contraintes thermomécaniques sont suspectées d'être à l'origine des défauts cristallins de type dislocations et sous-joints de grains qui dégradent les propriétés photovoltaïques des plaquettes (chapitre 1). L'objectif de ce chapitre est de quantifier l'évolution des contraintes thermomécaniques pour argumenter sur l'origine des défauts cristallins caractérisés lors la croissance des lingots monolike.

Les contraintes en cours de solidification dans le four SUSI ont été évaluées par [Amaral De Oliveira16] à partir d'un modèle analytique liant contrainte et estimation expérimentale de la courbure du champ thermique. La contrainte de cisaillement est maximale en périphérie du lingot SUSI en fin de solidification ($\sigma_{\text{cisaillement}} \approx 6 \text{ MPa}$). Cette valeur est équivalente aux valeurs les plus basses des contraintes de Von Mises (VM) maximales fréquemment obtenues ($10 \text{ MPa} < \sigma_{\text{VM max}} < 25 \text{ MPa}$ ou $5,7 \text{ MPa} < \sigma_{\text{cisaillement max}} < 14,4 \text{ MPa}$) par divers groupes utilisant les simulations numériques 2D ou 3D de procédés proches [Chen08;Chen10;Gallien14;Gallien17;M'Hamdi13; M'Hamdi06].

Différents modèles viscoplastiques de type Alexander & Haasen sont utilisés pour estimer une densité de dislocations soit à partir des contraintes en cours de solidification, soit au cours du refroidissement. Dans un travail sur la calibration d'un tel modèle appliqué à la solidification des lingots monolike, Dadzis [Dadzis16] mentionne que la répartition 3D calculée des densités de dislocations après le refroidissement « frozen-in » est semblable à la répartition des contraintes élastiques de Von Mises pendant la phase haute température (solidification). L'auteur mentionne aussi que la densité de dislocations dans le lingot est in fine associée à la contrainte induite à la température de transition plastique/élastique dans la phase finale du refroidissement [750-1100°C].

On note deux limitations dans la littérature du domaine. Lors de ces simulations, la phase de fusion du germe est ignorée, souvent parce que la simulation concerne le silicium multicristallin, peut-être aussi parce que la géométrie du solide est difficilement modélisable dans cette phase. De plus, une hypothèse de libre déformation des surfaces du solide est fréquente à quelques exceptions près [Gallien14;M'Hamdi13]. Une telle hypothèse semble justifiée dans la phase de solidification (voir section III.3.1) mais mérite d'être remise en question pour la phase de fusion. En effet, expérimentalement, le germe subit des déformations plastiques agissant comme site initial de formation des défauts [Krause16;Miyamura14;Stoddard16]. Il est donc

important d'analyser les causes de formation de défauts cristallins dans le germe pendant la période de chauffe.

Dans ce chapitre, nous tentons d'estimer les contraintes subies pendant le cycle thermique en incluant celles subies par les germes dans la phase de chauffe/fusion. Nous avons choisi de porter nos efforts de simulation des contraintes sur le procédé du four GAIA pour lequel un modèle thermique 3D dynamique est disponible. Dans un premier temps, ce modèle thermique est présenté. Pour valider la cohérence du modèle nous comparons ensuite à l'expérience les résultats de calculs de forme et de vitesse de l'interface solide/liquide. A partir des champs thermiques 3D calculés, deux types d'exploitations sont réalisées en termes de contraintes. Tout d'abord nous estimons les contraintes d'origine thermique subies par les germes en phases de chauffe et de fusion ainsi que celles subies par l'ensemble du silicium solide pour les phases de solidification et de refroidissement. Enfin, nous calculons les contraintes subies par les germes en faisant varier soit (i) les propriétés de la charge de silicium pendant la chauffe (hauteur/densité, conductivité thermique et émissivité de la surface libre), soit (ii) les conditions aux limites mécaniques pour simuler différentes interactions du germe avec la charge et le creuset.

III.1. Modèle thermique 3D dynamique

Dans cette partie, nous présentons la géométrie du four de solidification dirigée sur lequel est basé l'étude (four GAIA) ainsi que les hypothèses du modèle 3D thermo-hydraulique non-stationnaire utilisé. La méthodologie mise en œuvre pour extraire les données à comparer aux résultats expérimentaux sera également présentée.

III.1.1. Description du four

Pour cette étude, nous avons utilisé un modèle 3D thermo-hydraulique instationnaire du four GAIA qui a été développé au LMPS dans le cadre de précédents travaux [Albaric12;Chatelain16]. La géométrie retenue pour le modèle, présentée en Figure 3. 1, est une simplification de la géométrie réelle du four. On y retrouve évidemment les composants caractéristiques du four :

- les résistors de chauffe en graphite. Le four utilise un système de chauffage résistif. Il comprend deux zones de chauffe, la première située au-dessus du creuset et la seconde sous le creuset (à l'intérieur du bloc support). Numériquement, un terme source représentant le chauffage par effet Joule est associé à chacun des volumes des résistors. Le modèle inclut également une routine de contrôle de puissance ajustée au cours du calcul pour appliquer et maintenir la température de consigne au niveau d'un volume de contrôle représentant le thermocouple de régulation. Ce mode de régulation permet donc de suivre le cycle de solidification expérimentale présentée au paragraphe §II.1.1.
- l'extracteur de chaleur. Afin de générer un gradient de température vertical adapté à la solidification dirigée du silicium, l'extraction de chaleur est assurée dans la partie basse du four par des volets mobiles. Lorsque ces volets sont ouverts, le bloc support en graphite rayonne directement sur la cuve extérieure (non représentée sur la Figure 3. 1), ce qui accroît le flux de chaleur à travers la paroi inférieure du creuset. Numériquement, le volet en fibre carbone est modélisé comme un volume ayant les propriétés d'un isolant thermique lorsqu'il est fermé (chauffe, fusion et refroidissement) et celles de l'argon

lorsqu'il est ouvert (solidification). Il est alors transparent au rayonnement thermique entre le bloc échangeur et la surface de la cuve extérieure.

- le creuset et le silicium. La solidification se fait dans un creuset en silice entouré d'un assemblage isolant (feutre graphite) et d'un bloc support positionné sous le creuset. Ces éléments solides proches du silicium échangent entre eux principalement par conduction. A leurs surfaces en contact avec l'argon est associée une émissivité afin de prendre en compte également les échanges par rayonnement thermique. Pour des raisons de coût de calcul, on notera que l'enceinte elle-même n'est pas modélisée. L'échange thermique avec l'atmosphère gazeuse externe de l'assemblage isolant (argon à 300°C) est ajusté par un coefficient d'échange convectif.
- l'atmosphère gazeuse. Afin de limiter la contamination du silicium, une atmosphère neutre d'argon est utilisée dans l'enceinte du four. La pression absolue est de l'ordre de 600 mbar. Numériquement, la convection dans l'argon est négligée devant le rayonnement, comme c'est le cas dans d'autres études de ce type [Cablea15]. En effet, comme la majeure partie du cycle thermique se passe à haute température, les transferts thermiques par rayonnement sont prépondérants. L'argon est alors considéré comme immobile et transparent au rayonnement.

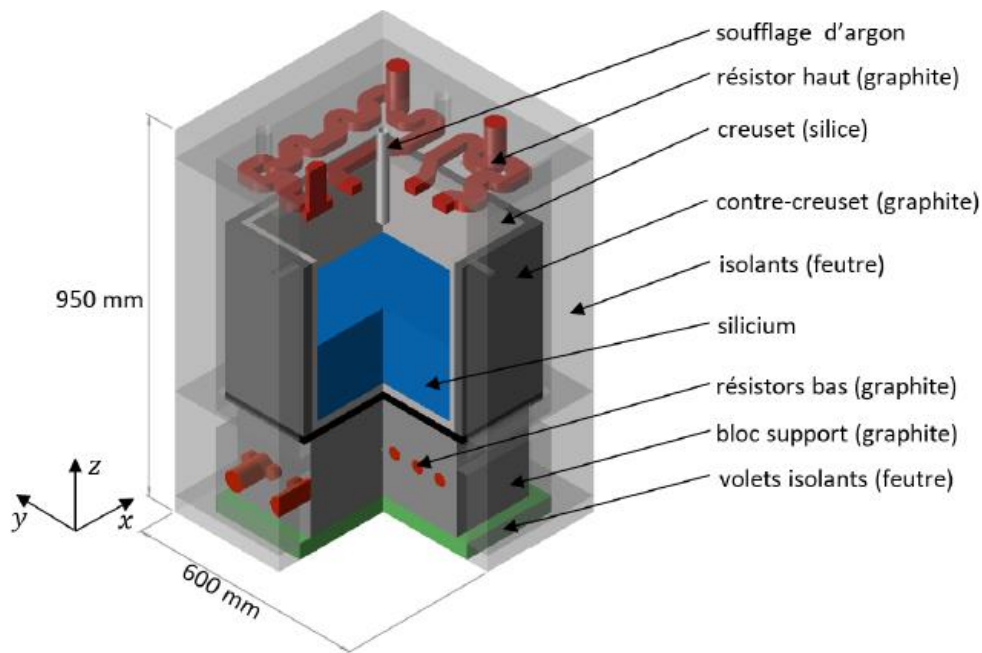


Figure 3. 1. Configuration du four de cristallisation étudié, description des principaux composants [Chatelain16]

Pour tous ces éléments constituant le four, les propriétés thermiques utilisées dans le modèle sont directement issues de données constructeur et sont fonction de la température. A titre indicatif, le tableau 3.1 donne les propriétés thermiques du silicium et des matériaux utilisés à la température de fusion du silicium (1687K).

Tableau 3. 1. Masse volumique, conductivité thermique, capacité thermique massique et émissivité à 1687K [Rhim00], du silicium [Glassbrenner64;Kawamura05;Mills00;Rhim00;Takasuka97;Yamasue02] et des matériaux présents dans le four (propriétés issues de données constructeur).

Eléments	ρ (kg.m ⁻³)	λ (W.m.K ⁻¹)	c_p (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	ϵ_{emiss}
Silicium liquide	2550	56,5	1032	0,2
Silicium solide	2310	19	1032	0,6
Graphite dense	1830	45	381	0,85
Graphite feutre	160	0,34	910	0,7
Silice	2000	1,7	1369	0,9
Argon	1,623	$6,21 \times 10^{-2}$	520	-

III.1.2. Modèle numérique

Le modèle thermo-hydraulique 3D dynamique a été implémenté dans le code commercial ANSYS-FLUENT qui utilise la méthode de résolution par volumes finis. Dans un souci de compréhension, on rappelle ici les hypothèses du modèle numérique développé [Chatelain16].

III.1.2.1. Transferts de chaleur

Dans l'objectif de pouvoir simuler le procédé de solidification dirigée avec des conditions thermiques les plus proches possibles de la configuration réelle, il est nécessaire de résoudre précisément les transferts thermiques entre les différents composants situés à l'intérieur de l'enceinte du four.

Si la convection dans la phase gazeuse (atmosphère d'argon) est négligeable devant les échanges par rayonnement, la convection dans le silicium liquide a quant à elle une influence forte sur la solidification dirigée puisqu'elle modifie les gradients de température à l'interface solide/liquide du silicium. Il est donc nécessaire de décrire la convection naturelle dans le bain de silicium liquide. Les équations de Navier-Stokes sont donc résolues dans le silicium avec une modélisation de la turbulence par un modèle Reynolds Averaged Navier-Stokes (RANS), et la convection naturelle est prise en compte par l'hypothèse de Boussinesq.

L'équation de la chaleur est résolue dans l'ensemble du domaine et le rayonnement est modélisé par l'approche Discret Ordinates proposée par FLUENT [ANSYS, Inc11]. L'équation de transport du rayonné est alors résolue pour un nombre fini d'angles solides (associés à différentes directions de l'espace). L'intensité du rayonnement émis et absorbé par les surfaces solides, supposées opaques, est définie par leur émissivité ϵ .

On rappelle que le modèle numérique est délimité par l'assemblage isolant du four (voir figure 3.1). La cuve métallique qui sert d'enceinte extérieure n'est pas modélisée. Des conditions aux limites sont donc appliquées sur les faces externes des isolants afin de retranscrire les pertes de chaleur vers le milieu ambiant. Le flux de chaleur vers l'extérieur comprend alors un terme lié au flux par convection et un terme lié au flux par rayonnement. On suppose que la température ambiante et la température de la cuve sur laquelle rayonnent les isolants est de 300K. Le coefficient d'échange convectif est fixé à 25 W.m⁻².K⁻¹. Cette valeur a été déterminée préalablement par des simulations 2D de l'ensemble du four (incluant la cuve extérieure).

On suppose également des contacts parfaits entre les différents solides du modèle, ce qui revient à négliger les résistances thermiques de contact.

III.1.2.2. *Modèle enthalpique fusion/solidification du silicium*

La solidification dirigée est un problème complexe faisant intervenir les transferts de chaleur dans l'enceinte du four, les mouvements convectifs dans la phase liquide et le changement de phase à l'interface solide/liquide. Il s'agit d'un problème à frontière libre puisque la forme et la position de l'interface solide/liquide sont inconnues a priori. La simulation des procédés de solidification nécessite une procédure de suivi de l'interface afin d'y imposer les conditions aux limites sur le champ de vitesse et les flux de chaleur et de masse. Il existe deux approches pour la simulation numérique des interfaces solide/liquide.

- La première, appelée méthode enthalpique, consiste à définir l'intervalle de température dans lequel le changement de phase se produit et à calculer en chaque point une variable appelée fraction liquide. L'interface est donc définie implicitement par une isovaleur de la fraction liquide. Cette technique utilise une grille de calcul fixe mais nécessite un raffinement constant du maillage afin d'obtenir une discrétisation suffisante pour la transition solide/liquide.
- La seconde méthode, généralement appelée méthode de maillage adaptatif (ou maillage déformable), consiste à définir explicitement l'interface solide/liquide. Pour cela, les nœuds du maillage de l'interface doivent être contraints à suivre son déplacement et sa déformation. Le déplacement de l'interface est calculé à chaque pas de temps par un bilan de flux et le maillage se déforme pour s'adapter à cette nouvelle position. Cette technique permet d'appliquer un raffinement local à l'interface, réduisant ainsi les temps de calculs par rapport à la méthode enthalpique (à précision égale). La définition des conditions aux limites est également simplifiée par la connaissance explicite de l'interface.

C'est la première méthode qui est proposée dans FLUENT [ANSYS, Inc11]. Le modèle mis en œuvre est celui proposé par Voller and Prakash [Voller87].

Afin de décrire le changement de phase solide/liquide, la chaleur latente doit être définie en fonction de la température. On utilise alors la fraction liquide locale f_L pour exprimer $\Delta H(T)$ de la manière suivante :

$$\Delta H(T) = \begin{cases} L, & \text{si } T \geq T_l \\ L f_L, & \text{si } T_l > T \geq T_s \\ 0, & \text{si } T < T_s \end{cases} \quad \text{Equ. 3. 18}$$

T_s et T_l désignent respectivement les températures du solidus et du liquidus et L représente la chaleur latente de changement de phase, qui vaut $1.79 \times 10^6 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$ pour le silicium [Mills00]. La fraction liquide locale f_L varie entre 0 (matériau solide) et 1 (matériau liquide). La zone de changement de phase ($0 < f_L < 1$) est appelée zone pâteuse.

La fermeture du problème de solidification nécessite de définir la fraction liquide locale en fonction de la température. Pour une solidification avec zone pâteuse ($T_s \neq T_l$) on suppose une évolution linéaire de f_L , qui s'exprime par la relation suivante :

$$f_L = \begin{cases} 1, & \text{si } T \geq T_l \\ \frac{T - T_s}{T_l - T_s}, & \text{si } T_l > T \geq T_s \\ 0, & \text{si } T < T_s \end{cases} \quad \text{Equ. 3. 2}$$

Cette formulation ne peut être appliquée dans le cas d'une solidification isotherme ($T_l = T_s$). La fraction liquide est alors calculée à l'aide d'une méthode alternative, proposée par Voller and Swaminathan [Voller91]. Le lecteur peut se référer à la publication originale pour une présentation détaillée du calcul. On notera que cette méthode conduit implicitement à la définition arbitraire d'un intervalle de température, faible mais non nul, pour le changement de phase.

Dans la zone pâteuse, le matériau est traité comme un milieu poreux. La vitesse du fluide est alors amortie et tend vers 0 lorsque la fraction liquide locale diminue.

Pour la solidification d'un corps pur, avec un front lisse, les températures du solidus et du liquidus sont donc égales ($T_s = T_l$) et la transition solide/liquide s'effectue de manière brutale, ce qui est équivalent à une zone pâteuse d'épaisseur nulle. On définit donc un coefficient d'amortissement élevé afin d'imposer des vitesses nulles dès que la fraction liquide devient inférieure à 1 et de conserver une zone pâteuse "numérique" la plus fine possible, dans le meilleur des cas correspondant à l'épaisseur d'une maille (5 mm dans notre cas).

III.1.2.3. Discretisations spatiale et temporelle

Le volume du silicium a été discrétisé par un maillage caractéristique de $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$. Un raffinement du maillage est appliqué aux interfaces creuset/silicium et silicium/argon afin d'améliorer le calcul des couches limites hydrodynamiques. Les mailles adjacentes aux parois ont une hauteur de 0.5 mm et un taux de croissance de 1,3 est imposé pour les mailles suivantes. Dans les autres parties du four, les mailles ont des dimensions caractéristiques comprises entre 5 et 15 mm. Le maillage complet comprend 1,6 million d'éléments. La figure 3.2 présente une vue en coupe du maillage utilisé.

Pour la simulation du procédé de cristallisation, l'amplitude des pas de temps est fixée à 1 minute. Cette discrétisation temporelle semble raisonnable compte tenu de la vitesse de déplacement de l'interface (de l'ordre de quelques micromètres par seconde) et de la durée totale du cycle. On utilise un solveur ségrégué et des schémas numériques au second ordre pour la discrétisation spatiale et temporelle.

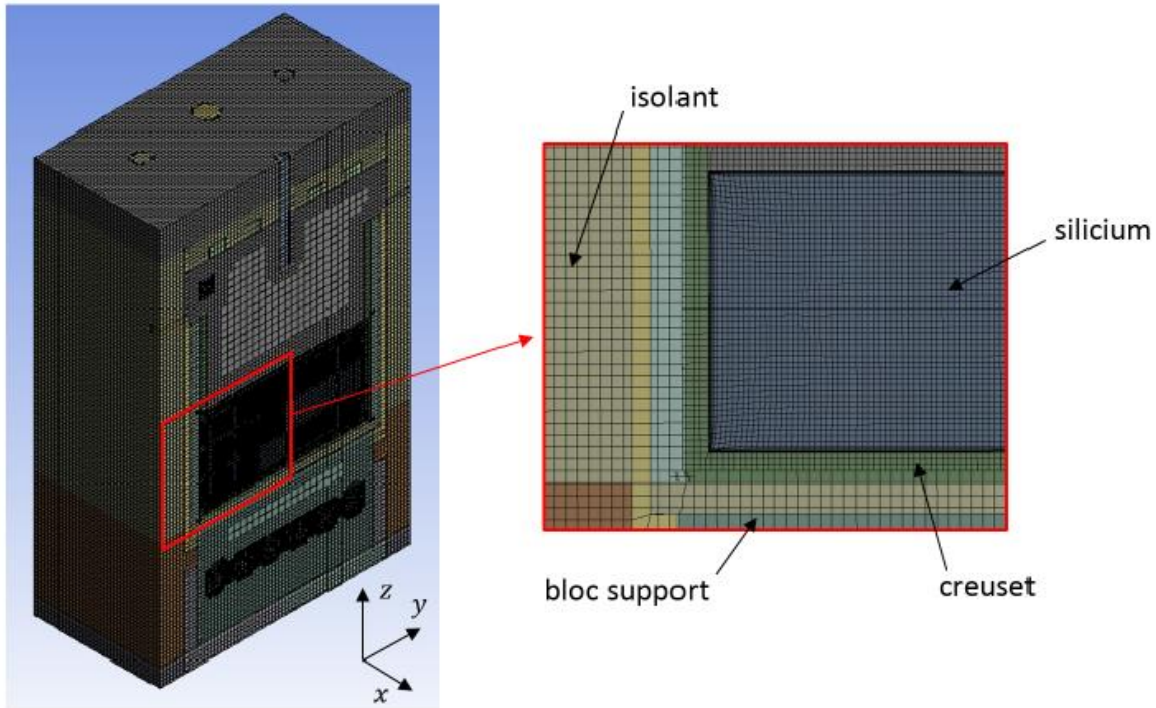


Figure 3. 2. Vue en coupe du maillage du four de solidification dirigée [Chatelain16].

III.1.3. Exportation des données du modèle thermique

En sortie du modèle thermique, une extraction complète du jeu de données (T, F_L, x, y, z) est réalisée toutes les 10 min. Pour être exploitable dans COMSOL en vue d'un calcul des contraintes thermomécaniques, le champ de température dans la phase solide doit être extrait. La méthodologie employée est décrite sur la figure 3.3. Pour définir la géométrie du solide, une surface correspondant à l'interface solide/liquide doit donc être extraite de la « zone pâteuse ». Pour cela, nous choisissons un critère de fraction liquide. Dans notre cas, un script Matlab trouve pour chaque (x,y) , la première valeur de z pour laquelle la fraction liquide est égale à 1 et s'il n'y a pas de liquide prend la hauteur maximale. Etant donné que le maillage thermique a un pas vertical de 5 mm, et pour éviter des contraintes artificielles liées au maillage lors de l'interpolation dans COMSOL, il est nécessaire de réaliser une interpolation et un lissage de la forme de l'interface solide/liquide sur un maillage plus fin (1 mm). Le lissage consiste à moyenner la hauteur des points avec leurs 8 plus proches voisins, le cycle est répété 10 fois.

Les données (T, x, y, z) de la phase solide ainsi extraites avec la position et la forme de l'interface sont maintenant prêtes à être importées dans COMSOL pour réaliser les calculs de contraintes élastiques.

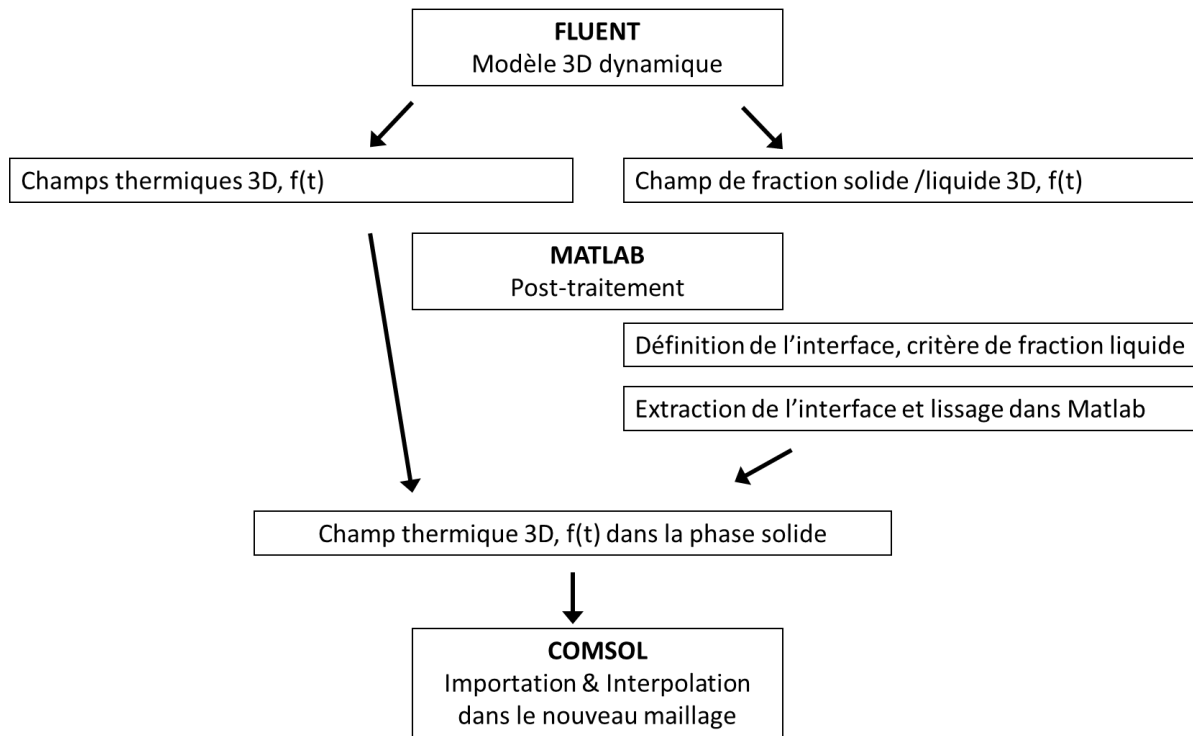


Figure 3. 3.Organigramme de la méthodologie appliquée pour l'extraction des données thermiques FLUENT utiles au calcul des contraintes dans COMSOL.

III.2. Résultats du modèle thermique

L'objectif de cette section est triple : (i) définir les cas d'études (ii) valider la cohérence des résultats du modèle thermique avec les caractéristiques d'un lingot réalisé avec le même cycle et (iii) comparer les champs de température obtenus avec les différentes géométries de silicium en phase de chauffe. Dans un premier temps, les méthodes d'obtention de la forme et de la vitesse de l'interface SL dans l'expérience sont décrites. Ensuite, les vitesses expérimentales et simulées sont comparées. De même, la forme de l'interface simulée est comparée aux 4 marquages expérimentaux de l'interface. Enfin, nous comparons les champs de température dans le germe pour les 2 propriétés de la charge présentées précédemment.

III.2.1. Cas d'études

Pour permettre l'étude des différentes phases du cycle, trois géométries du silicium sont utilisées (Figure 3. 4).

Le **modèle de référence**, de dimensions $38 \times 38 \times 18.7 \text{ cm}^3$, correspond à un lingot de 63 kg. Il est utilisé comme référence pour l'étude du cycle complet. Dans ce cas, le silicium est initialement dense et possède l'émissivité du silicium liquide tout au long du cycle.

Les deux autres modèles (appelés « **Dense** » et « **Poreux** ») sont des variantes permettant d'étudier l'effet des propriétés de la charge (densité, hauteur, conductivité thermique et émissivité de la surface) sur les champs thermiques en phase de chauffe uniquement. Dans ces deux

modèles, le lingot est composé d'un germe et de la charge de silicium positionnée au-dessus. Le germe de dimension $38 \times 38 \times 2.5 \text{ cm}^3$ a les propriétés du silicium solide dans les deux cas. De plus, l'émissivité de surface (interface silicium /argon) est celle du silicium solide (0,7). Dans le modèle « Dense », qui sert de témoin, la conductivité, la géométrie et la densité de la charge sont gardées identiques au modèle 1, c'est-à-dire correspondant aux propriétés du silicium solide. Dans le modèle « Poreux », la non-compacité de la charge est prise en compte en diminuant sa densité à 1.4g.cm^{-3} . Pour conserver le poids du lingot, la hauteur de la charge est augmentée de 18.7 cm à 29,5 cm. La conductivité thermique est aussi modifiée pour correspondre au mélange de blocs de silicium et d'argon. Pour cela, nous utilisons des valeurs calculées par [Liu17] de conductivité thermique effective dans le cas de blocs de silicium de 5 cm de diamètre. Sa simulation prend en compte les échanges thermiques radiatifs entre les morceaux de charge, la conductivité dans le silicium et la conductivité dans le gaz. Bien que ces conductivités soient calculées à une pression inférieure à la nôtre, elles sont les meilleures approximations disponibles dans la littérature à notre connaissance. L'ensemble des propriétés pour les 3 modèles sont résumées dans la Tableau 3.2.

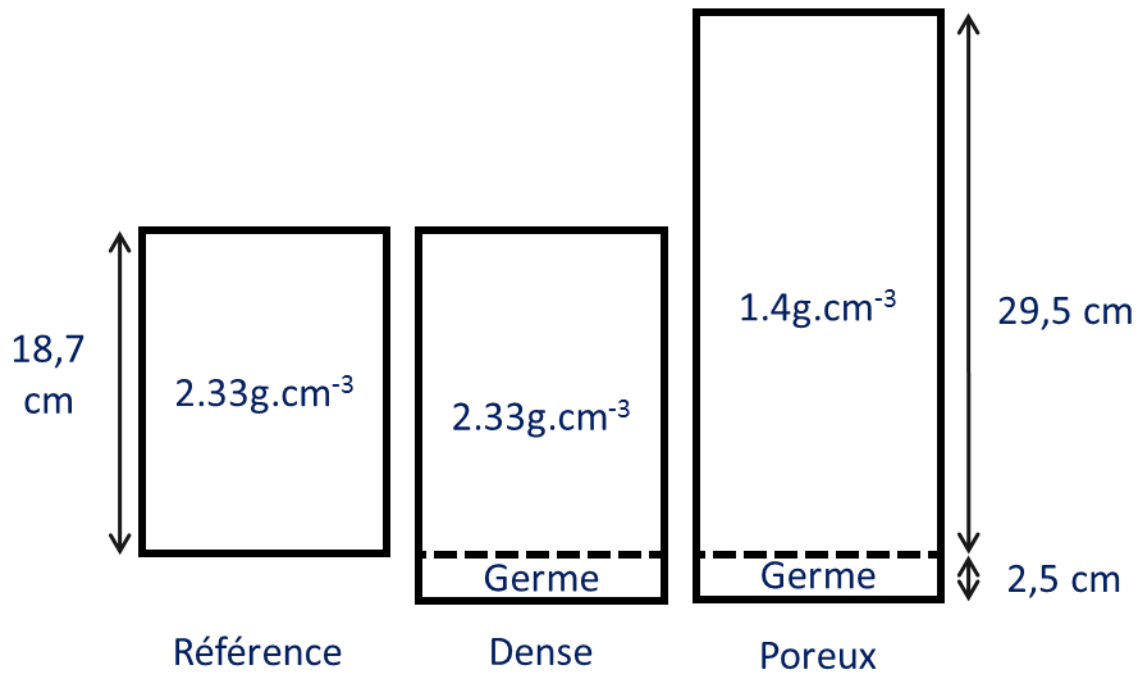


Figure 3. 4. Schéma des trois géométries du lingot de silicium utilisées dans le modèle thermique ainsi que la densité de la charge utilisée

Tableau 3. 2. Propriétés du silicium charge pour les trois géométries de la figure 3. 4. La conductivité thermique dans le cas poreux provient de [Liu17].

Paramètre	Unité	Référence	Dense	Poreux
Phase du cycle simulée		Complet	Chauffe	Chauffe
Hauteur	cm	18,7	20,2	32
Densité de la charge	g.cm ⁻³	2,33	2,33	1,4
Densité du germe	g.cm ⁻³	Non	2,33	2,33
Emissivité de la surface		0.2	0.7	0.7
Conductivité thermique	1000 K W.m ⁻¹	31,6	31,6	10
	1400 K .K ⁻¹	23,6	23,6	16

III.2.2. Méthode de suivi de la vitesse et de marquage de l'interface

Pour accéder à la position suivant l'axe vertical de l'interface solide/liquide en cours de fusion et de solidification, une canne de quartz est mise en contact avec le solide au travers du liquide. Cette opération courante pour les croissances de lingots par reprises sur germes est appelée palpage. Lorsque l'opération est répétée, la vitesse de fusion ou de solidification est extraite de la différence entre deux mesures successives.

L'obtention de la forme de l'interface est plus complexe. La méthode utilisée n'est pas documentée dans la littérature du domaine du silicium PV. Le dispositif d'ajout de matière (§II.1.2.) est utilisé pour insérer du silicium dopé en phosphore. Par son incorporation brutale au liquide, il est attendu un changement de concentration rapide en phosphore dans le bain et un changement abrupt du dopage en phosphore du silicium solide après ségrégation à l'interface solide/liquide suivant la loi de Scheil-Gulliver [Scheil42]. Plus la concentration de dopant est élevée, plus la résistivité baisse.

La courbe prévisionnelle dans la Figure 3.5 montre la résistivité en fonction de la hauteur de lingot pour une intégration de dopant suivant la loi de Scheil-Gulliver en supposant un front de solidification plan et une homogénéisation immédiate du liquide à chaque ajout. Il y a quatre changements abrupts de la résistivité. Ils correspondent au passage du germe à la croissance puis aux 3 insertions de dopants. Entre les insertions, la résistivité diminue légèrement suivant la loi de Scheil-Gulliver uniquement.

Les variations de dopants dans le silicium solidifié sont observables par des méthodes électriques. La mesure de la résistivité avec l'outil EDDY de l'équipement SEMILAB WT2010 (voir §II.2.4.) est réalisée sur une tranche verticale du lingot GAIA 89 et superposée à la courbe prévisionnelle sur la figure 3.5 (la découpe exacte est présentée au §IV.1.1). A chaque insertion de phosphore, la résistivité mesurée évolue de manière plus continue que la courbe prévisionnelle. Ce lissage est dû à la technique EDDY. En effet, cette technique fournit la résistivité du silicium si celle-ci est homogène sur un volume de $15 \times 15 \times 15 \text{ mm}^3$. A proximité ($< 8 \text{ mm}$) de chaque variation abrupte de dopage, la mesure n'est donc pas valide. La valeur de

résistivité mesurée n'est donc valide qu'au milieu des paliers. Néanmoins quatre variations abruptes sont présentes et les trois dernières correspondent aux positions d'insertion de phosphore dans le bain liquide. Cette méthode d'introduction des dopants nous permet donc bien de varier le dopage du lingot. A chaque palier, la différence de valeur entre la résistivité mesurée et celle prévisionnelle correspond à une contamination extrêmement faible en Bore du bain liquide initial (3 ppbw).

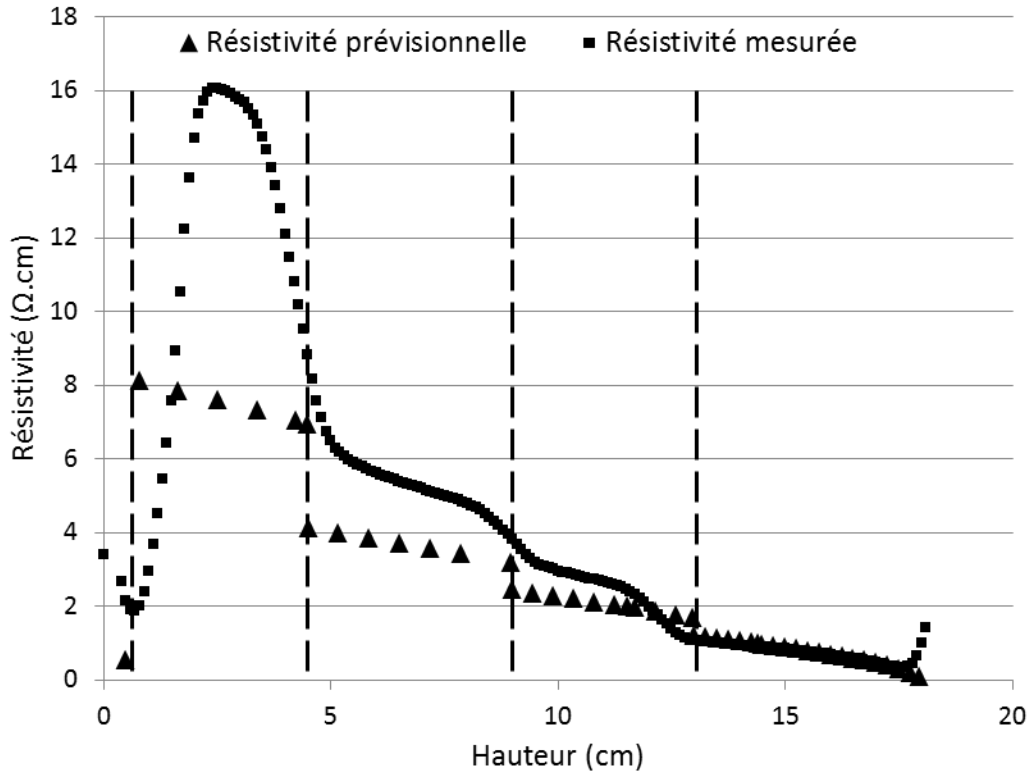


Figure 3. 5. Comparaison de la résistivité mesurée dans le lingot GAIA89 après 3 ajouts in-situ de dopants et prévisionnelle suivant la loi de Scheil-Gulliver et l'hypothèse d'une interface de solidification plane.

La Figure 3.6a est une cartographie de la mesure de durée de vie des porteurs (II.2.1.) effectuée sur la même tranche verticale. Les zones rouges périphériques de faible durée de vie correspondent aux zones de diffusion d'impuretés métalliques depuis le creuset. Les autres sont des défauts cristallins. Enfin, il y a 3 sections de couleur homogène. Elles correspondent aux sections de différents dopages générés par les insertions en cours de solidification. Le fait que la durée de vie varie de manière abrupte à chaque insertion indique que l'hypothèse de mélange rapide du dopeur au bain liquide est raisonnable à cette vitesse de solidification. En dérivant les valeurs de durée de vie, il est possible de révéler les changements abrupts de celle-ci (Figure 3. 6b). Cette méthode nous permet donc d'extraire la position et la forme de l'interface solide-liquide à 4 positions différentes : aux trois insertions de dopant et à l'interface germe/croissance.

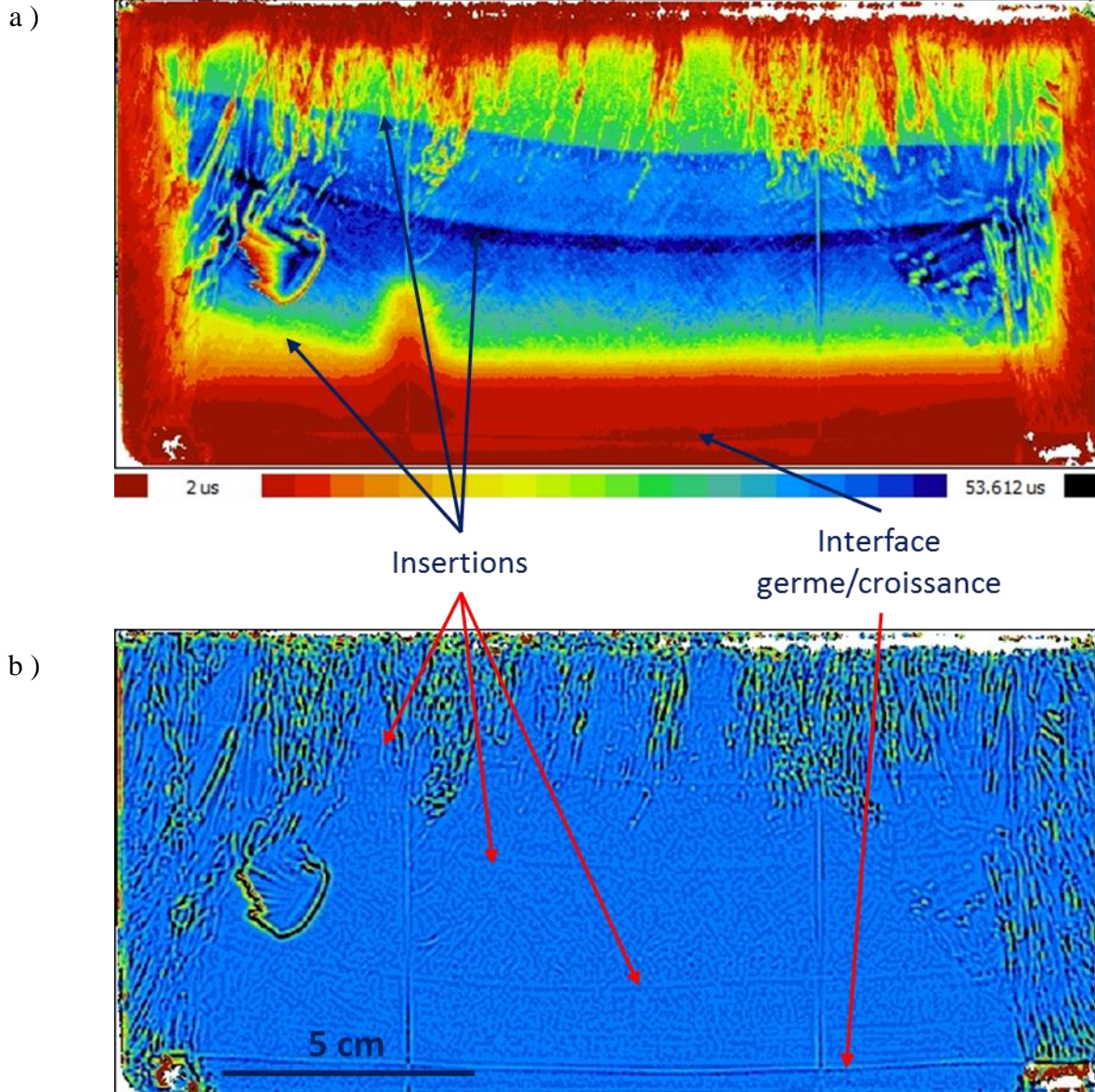


Figure 3. 6. Cartographie de la durée de vie des porteurs minoritaires sur une tranche verticale avec marquage de l'interface visible a), dérivée de la cartographie de durée de vie : les changements de dopage sont visibles par des lignes plus sombres b).

III.2.3. Vitesse de fusion et de croissance

La Figure 3. 7 compare la vitesse de fusion expérimentale déterminée par palpage à celle extraite du modèle 3D dynamique au centre du lingot. La vitesse de fusion est tracée en fonction de la hauteur solide résiduelle et la vitesse est négative (la hauteur de lingot diminue avec le temps). Seul le point de palpage à hauteur de 1,2 cm correspond au segment de fusion, les autres correspondent au segment transitoire entre fusion et cristallisation pendant lequel la vitesse de fusion décroît jusqu'à s'annuler. Hormis le transitoire initial de la fusion (hauteur > 16cm), la vitesse de fusion simulée décroît de 2 à 1,5 cm.h⁻¹ lorsque la hauteur liquide augmente de 20 à 160 mm en raison de la hausse de la résistance thermique associée à la hauteur de liquide. La vitesse mesurée n'est disponible qu'en fin de fusion, mais l'on peut voir que les vitesses

expérimentales et simulées sont en accord qualitatif en fin de fusion et pendant le transitoire fusion/cristallisation (hauteur < 2 cm). Une différence notable est que la fusion est complète dans le modèle référence.

La Figure 3.8 compare la vitesse de croissance expérimentale déterminée par palpage à celle extraite du modèle Fluent en fonction de la hauteur solide au centre. Deux phases sont observables. Après la reprise sur germe, la vitesse expérimentale augmente légèrement avec la hauteur solidifiée pour atteindre un palier de vitesse ($1,5 \text{ cm.h}^{-1}$) après 8 cm de croissance. Dans le modèle, la vitesse est instable entre 0 et 6 cm de silicium solide. Entre 6 et 9 cm, elle croît et se stabilise à $1,5 \text{ cm.h}^{-1}$. L'origine de l'instabilité de la vitesse dans le modèle n'est pas identifiée à ce jour, elle est probablement associée à une discrétisation insuffisante du maillage du silicium.

L'incertitude expérimentale du palpage est de $\pm 1 \text{ mm}$, ce qui correspond à une hauteur plus faible que l'épaisseur des points dans les figures 3.7 et 3.8. Par contre, l'incertitude sur la mesure de la hauteur impacte le calcul de la vitesse. L'incertitude sur la vitesse est de $\pm 0,4 \text{ cm.h}^{-1}$ (barres noires) car le plus petit écart entre deux palpages est 15 min. cette incertitude est donc surestimée dans la plupart des cas.

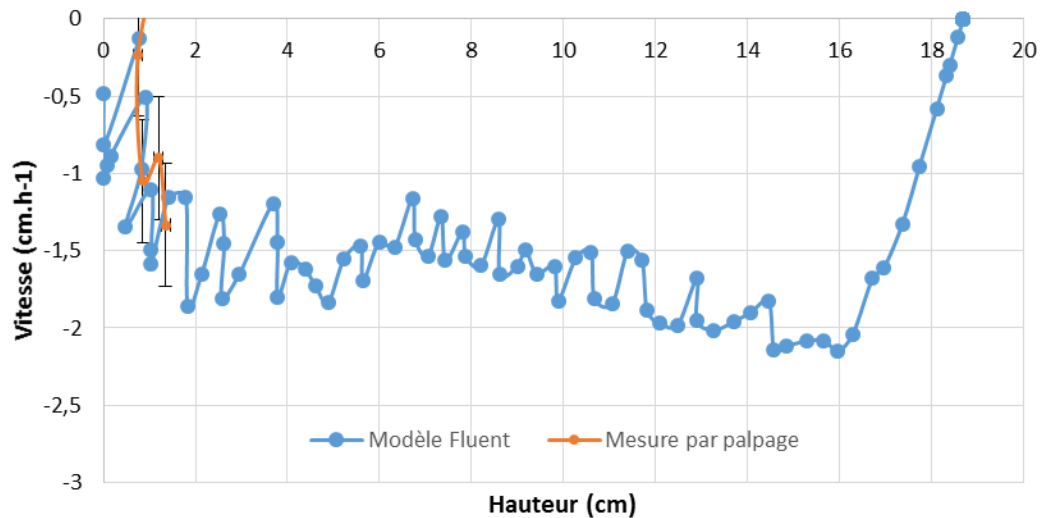


Figure 3. 7. Vitesse de fusion expérimentale déterminée par palpage (orange) et extraite du modèle Fluent (bleu) pendant la fusion en fonction de la hauteur solide

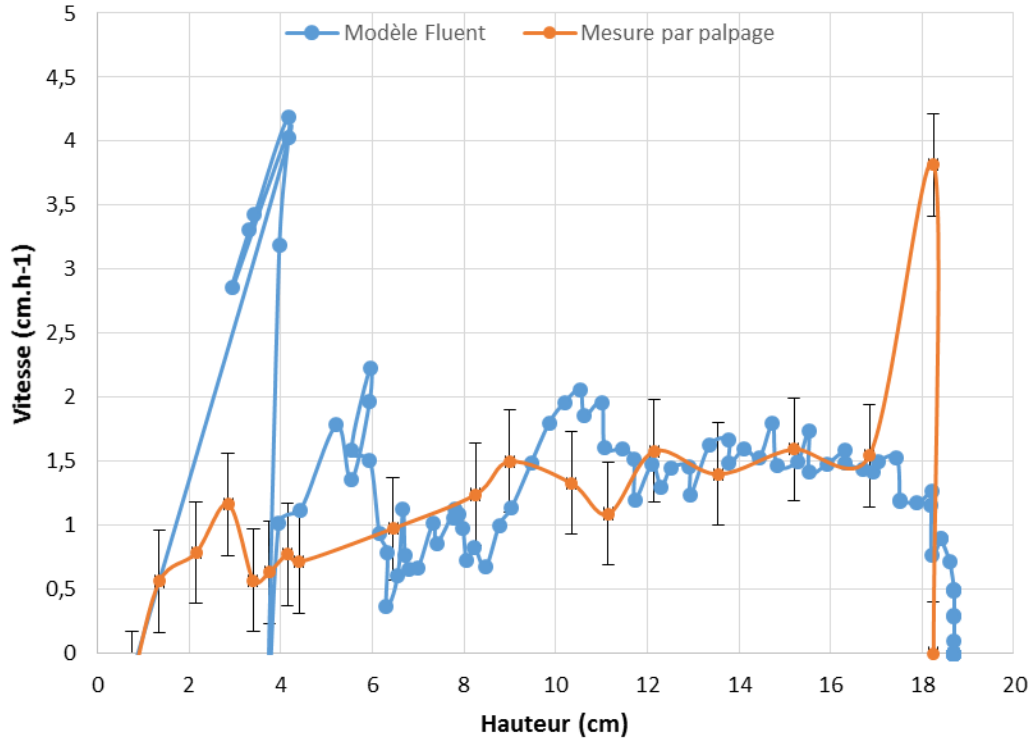


Figure 3. 8. Vitesse de croissance expérimentale déterminée par palpage (orange) et extraite du modèle Fluent (bleu) pendant la solidification au centre du lingot.

III.2.4. Forme d'interface solide/liquide

À partir de la dérivée spatiale de la durée de vie (Figure 3.6b), les formes d'interface expérimentales aux différentes hauteurs de solidification peuvent être extraites et comparées aux formes d'interface simulées à la même hauteur (Figure 3. 9). Les formes d'interface simulées sont prises pendant la phase de solidification sauf pour l'interface entre le germe et le lingot solidifié. Celle-ci est prise dans le modèle Fluent pendant la fusion avant que le germe ne soit totalement fondu et lorsque la hauteur simulée est identique au centre à la hauteur de fin de fusion obtenue expérimentalement. Elle est sélectionnée dans la partie fusion, d'une part car le volume correspondant au germe est entièrement fondu dans la simulation et d'autre part car l'interface simulée en début de solidification est instable. Cette forme d'interface instable en début de solidification est associée à la première phase de croissance discutée au paragraphe précédent en termes de vitesse.

En comparant les formes d'interface expérimentales et simulées de bas en haut, on observe que l'interface germe-lingot solidifiée est légèrement concave et identique entre expérience et simulation. Pour la seconde, à environ 5 cm de hauteur, deux aberrations sont présentes en périphérie de l'interface simulée. Pour les interfaces situées à environ 10 et 15 cm de hauteur, les interfaces calculées et expérimentales sont proches. La courbure de la partie de droite présente la même amplitude dans les deux cas. Par contre, la courbure expérimentale est nettement plus importante que celle simulée à gauche de la figure. A ce sujet, on ne peut que conclure que l'origine de cette dissymétrie n'est pas incluse au modèle physique du four.

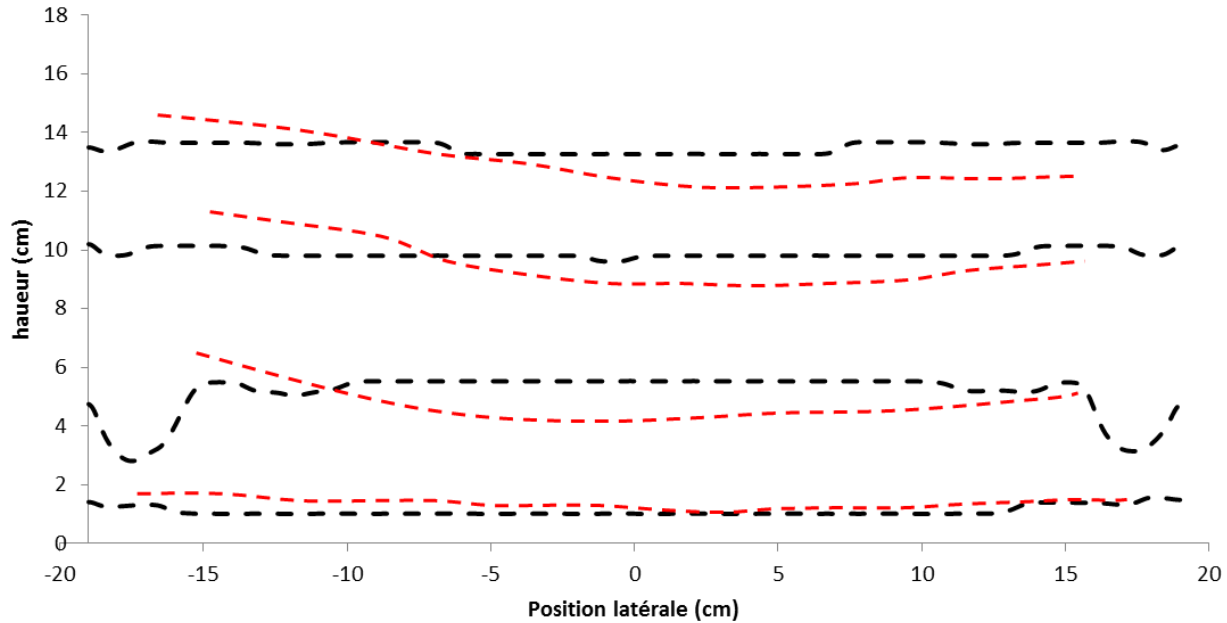


Figure 3. 9. Formes d'interface solide liquide aux trois ajouts de dopants et entre le germe et la croissance expérimentales (rouge, d'après la figure 3.6) et simulées (noir).

III.2.5. Température dans les germes pendant le segment de fusion

Nous allons nous intéresser aux gradients de température présents dans les germes juste avant que le haut de la charge de silicium n'atteigne la température de fusion (15 h et 10 min après le début du cycle). De plus, nous étudions ici l'effet de la densité de la charge en comparant les champs de température obtenus pour les deux modèles de charges dits « Dense » et « Poreux » tels que définis au §III.2.1.

Les différents extremums de température sont compilés dans la Tableau 3. 3 pour les deux géométries de charge. Dans le lingot complet, le modèle Poreux génère une différence absolue de température plus importante ($\approx 190^\circ\text{C}$) que pour le modèle dense ($\approx 146^\circ\text{C}$). Le gradient vertical de température est inférieur pour le modèle de la charge poreuse (5.9 K.cm^{-1}) comparativement au modèle de charge dense (7.2 K.cm^{-1}), mais sa hauteur étant supérieure, le gradient absolu de température est en fait plus élevé. Dans les deux cas, la température minimale est située dans le germe et les différences de température dans le germe de chaque modélisation sont équivalentes ($\approx 50 \text{ K}$). En termes de valeur absolue de température, le germe dans le cas Poreux est plus froid de 43 K que dans le cas dense. La charge poreuse agit donc comme un isolant par rapport à la charge dense, ce qui implique que le germe met plus longtemps à chauffer si l'on prend en compte la non-compacité de la charge initiale (cas du modèle « poreux »).

La valeur absolue de la température des germes au moment où la température du haut de la charge passe le point de fusion nous intéresse car elle peut être un paramètre important pour la formation de défauts en début de fusion. En effet, [Stoddard16] évoque parmi les causes possibles de formation des défauts dans les germes, un choc thermique dû au Si liquide (à T_f) qui s'écoule depuis les couches supérieures et vient en contact avec la surface des germes plus froids. Dans [Taishi09], l'auteur étudie l'influence de la température d'un germe de silicium sur la

génération de dislocations lorsqu'il est mis en contact avec un bain liquide de silicium. Ses résultats montrent que dans le cas de silicium Cz faiblement dopé en Bore ($<10^{18}$ at.cm⁻³), comme nos germes, une différence de température entre le germe et le bain liquide supérieure à 30 K génère massivement des dislocations dans le germe. Les résultats du tableau 3 montrent qu'une telle situation de génération de défauts par choc thermique en début du segment de fusion est tout à fait plausible du fait du fort gradient absolu de température dans l'ensemble « charge et germe » très supérieur à 30K quel que soit le modèle de charge.

Tableau 3. 3. Extrema de température dans le lingot (germe et charge) et dans le germe seul pour les 2 modèles de charge de silicium « dense » et « poreux » en fin du segment de chauffe.

Température (K)		Max	Min	Moy	ΔT
Germe et charge	Dense	1667	1521	1589	146
	Poreux	1673	1484	1561	189
Germe seul	Dense	1571	1521	1556	50
	Poreux	1528	1484	1513	44

Une information complémentaire provient de l'analyse de la température dans les germes (Figure 3. 10). La forme des isothermes indique que dans le cas du modèle « poreux », le germe est encore chauffé par le dessous, via le creuset, alors que la direction de la composante axiale du flux de chaleur est inverse dans le cas du modèle « dense ». De plus, la quasi verticalité des surfaces d'isothermes de la figure 3.10 indique que, les gradients de température sont plus importants radialement que axialement dans les germes. Pour le cas poreux (Figure 3. 14b), plus proche d'un cas expérimental, le gradient latéral (> 1.3 K.cm⁻¹) est trois fois plus important que le gradient vertical ($\simeq 0.5$ K.cm⁻¹). Dans le cycle appliqué pour ce lingot, une consigne de température haute (1500°C) et une consigne de température basse (1400°C) sont progressivement atteintes pendant le segment de chauffe. Il est à priori possible de diminuer plus encore le gradient axial en jouant sur la température basse du four. Néanmoins, le fait que les gradients soient plus importants radialement implique que la portée d'une telle action sera limitée. Pour diminuer les gradients thermiques dans le germe, ces résultats montrent qu'il serait plus judicieux de tenter d'influencer soit la température latérale soit l'isolation thermique en périphérie du lingot dans l'objectif de diminuer les flux radiaux.

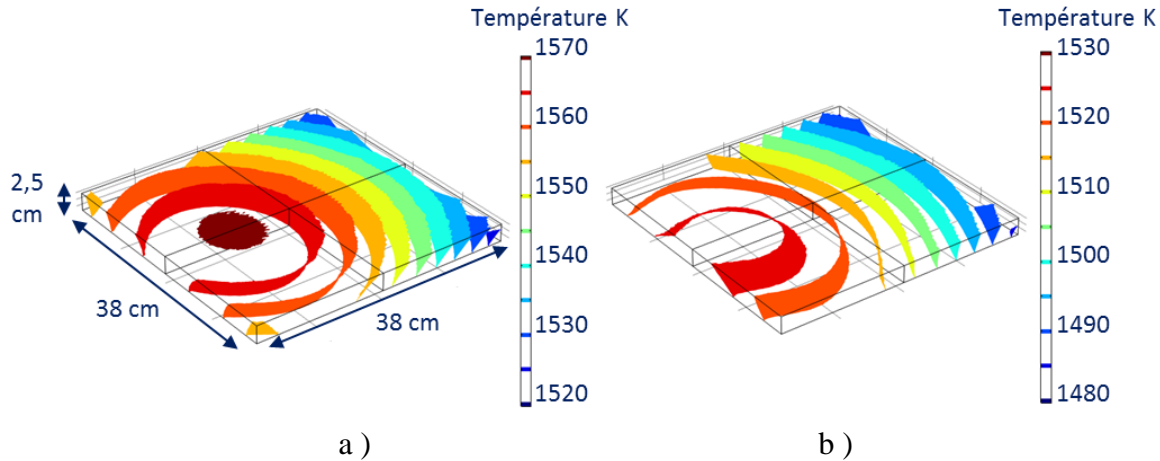


Figure 3. 10. Cartographie 3D des iso températures dans le germe au temps 15 h 10 min pour le modèle de charge « Dense » a) et pour le modèle « Poreux » b).

III.2.6. Synthèse des résultats du modèle thermique

La comparaison des formes d'interface solide/liquide simulées et expérimentales valide de manière satisfaisante le modèle pour la fin de fusion et pour la deuxième moitié de la solidification. La comparaison des vitesses de fusion et de croissance donne aussi en accord qualitatif. Ces résultats démontrent qu'un ordre de grandeur pertinent des gradients thermiques dans la phase solide axiaux (8.5 K.cm^{-1}) et radiaux (1.4 K.cm^{-1}) est fourni par le modèle Fluent pour ces deux phases. On notera tout de même la présence d'une dissymétrie pour les formes de front expérimentales qui n'est pas présente dans les résultats du modèle. Une courbure moins importante de l'interface solide liquide simulée indique des différences de température radiales moins importantes. Les contraintes à partir de ce modèle seront donc à priori sous-estimées.

L'examen des champs de température dans les germes et dans la charge en fin du segment de chauffe permet de constater que le germe est encore à une température moyenne inférieure à 1250°C lorsque le début de la fusion intervient en haut de la charge. Ce constat rend possible le scénario d'un choc thermique lorsque le premier liquide vient en contact avec les germes en début de fusion. De plus la nature principalement radiale des gradients thermiques dans les germes en fin de chauffe implique que l'on ne peut diminuer ceux-ci significativement qu'en jouant sur les conditions thermiques radiales de la charge.

III.3. Modèle des contraintes de Von Mises

Les contraintes de Von Mises (VM) sont une moyenne des contraintes de cisaillement et des contraintes isostatiques. Elles permettent une première estimation de la situation du silicium par rapport à sa limite d'élasticité, et donc de dire si le matériau se déforme élastiquement ou plastiquement. Dans le second cas, la répartition et la densité de dislocations sont susceptibles de changer.

III.3.1. Hypothèses du modèle des contraintes d'origine thermique dans COMSOL

Dans le chapitre I, les contraintes thermomécaniques sont définies comme les contraintes induites dans le solide à cause des différences d'expansion thermique dues à des courbures de champs de température non nulles. Plus précisément, on ajoute la déformation thermique exprimée par le terme en $\alpha(T-T_0)$ dans la loi de Hooke généralisée reliant contraintes et déformations élastiques pour le cas d'un matériau isotrope. Pour les calculer dans COMSOL à partir des cartes 3D de températures dans le solide à différents temps, il est nécessaire de formuler certaines hypothèses :

Hypothèses pour le matériau silicium (tous modèles, charge et germes inclus):

- Matériau isotrope [Chen10;Gallien14;Garandet89;Lambropoulos87;M'Hamdi13]
- Le coefficient d'expansion thermique α est considéré comme constant est égal à $4.15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [Gallien14;Gallien17;M'Hamdi06].
- Les valeurs de module d'Young et de coefficient de Poisson intégrées dans Comsol sont conservées et égales à 170 GPa et 0,28. Celles-ci sont légèrement supérieures à celles utilisées par [Gallien17] mais ont le même ordre de grandeur.
- Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} sont prises égales à :

$$\begin{aligned} C_{11} &= \frac{E(1-\nu)}{(1+\nu)(1-2\nu)} = 2,17 \times 10^{11} \\ C_{12} &= \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)} = 8,45 \times 10^{10} \\ C_{44} &= \frac{E}{2(1+\nu)} = 3,04 \times 10^{11} \end{aligned} \quad \text{Equ. 3.3}$$

Hypothèses pour les conditions aux limites du solide

- Contrainte nulle normale à la surface aux interfaces lingot – creuset : $\vec{\sigma} \cdot \vec{n} = \vec{0}$ (\vec{n} vecteur normale à l'interface). Cette hypothèse fréquemment exprimée pour les conditions de parois latérales signifie que le lingot est libre de bouger à l'interface silicium creuset donc que les dimensions du lingot vont varier au cours du refroidissement [Chen08;Chen10;Gao12;M'Hamdi13]. Cette hypothèse semble justifiée en phase de refroidissement (solidification) par le coefficient d'expansion thermique du silicium supérieur à celui du creuset et par la présence du revêtement anti-adhérent en nitrure de silicium oxydé entre le creuset et le solide. A l'inverse, pour le même argument de différence d'expansion thermique, cette hypothèse est non justifiée pendant les phases de chauffe et de fusion. De même, la pertinence de cette hypothèse sur la face inférieure du lingot est discutable. Nous contournerons ces difficultés en étudiant l'effet des conditions aux limites appliquées aux germes spécifiquement dans la section III.4.2.2.

- Contrainte nulle normale à la surface à l'interface solide/liquide: $\vec{\sigma} \cdot \vec{n} = \vec{0}$. De même, cette hypothèse fréquente implique que le solide est libre de bouger à l'interface solide liquide et donc que les dimensions en z du lingot vont varier au cours du refroidissement [Chen08;Chen10;M'Hamdi13].
- Gravité et masse du silicium non prises en compte. La prise en compte de ces termes génère une contribution aux contraintes de VM de l'ordre de 0,1 MPa, augmentant ou diminuant les contraintes totales.

Hypothèses de symétrie :

- Hormis pour la section III.4.2 et l'étude qualitative de l'effet des conditions aux limites appliquées aux germes, aucune hypothèse de symétrie n'est nécessaire du fait de la nature 3D de l'information thermique du modèle FLUENT.

III.3.2. Traitement des données utilisées par le modèle

Pour simuler les contraintes de VM à l'aide de COMSOL, nous utilisons le module "mécanique du solide" de Comsol. Les fichiers textes provenant des modèles FLUENT et contenant le champ de température et la forme de l'interface solide liquide sont introduits comme "interpolation" dans les définitions globales du modèle. Ensuite la géométrie 3D du lingot est définie à l'aide de la forme de l'interface solide liquide et de la géométrie du lingot complet (§III.1.3). Une fois la géométrie du solide définie, la déformation générée par la température est ajoutée dans les termes de déformation servant à la loi de Hooke [Gallien17]. Les conditions aux limites du solide sont implémentées comme libres sauf dans l'étude du germe (III.4.2.2).

Enfin, la loi de Hooke est résolue en supposant que la déformation est élastique. Elle permet de connaître l'ensemble des contraintes, isostatiques et de cisaillement à chaque endroit du lingot. Par souci de simplification, nous nous focaliserons sur les contraintes moyennes de Von Mises.

Choix des cartographies thermiques d'intérêt

Le cycle thermique complet est simulé, mais pour avoir une idée des contraintes au cours du temps, il faut choisir des cartographies thermiques à différents moments du cycle. La figure 3.11 présente la hauteur solide en fonction du temps de cycle. Elle permet de visualiser les cartes thermiques utilisées pour calculer les contraintes dans le modèle de référence (points oranges):

- 12h 20min germe au-dessus de 1000°C.
- 16h 00min début fusion.
- 20h 10min milieux de fusion.
- 28h 20min fin de fusion.
- 34h 50min milieu de cristallisation.
- 41h 10min fin de cristallisation.
- 45h 10min refroidissement avec la température au-dessus de 1000°C.

Le critère "température au-dessus de 1000°C" est fixé dans la gamme de température où le glissement est activé dans le solide à vitesses importantes [George87].

Pour les modèles dense et poreux, nous observons deux cartographies thermiques après le passage à 900°C et particulièrement la fin de chauffe qui correspond à un maximum de contraintes de VM. Ces deux temps sont indiqués par les losanges noirs dans la Figure 3. 11.

Choix de la géométrie du solide

Pendant l'étape de chauffe et de fusion, les germes sont les seuls solides qui ne sont pas fondus avant la cristallisation. Pour ces deux phases, la géométrie du silicium se déformant est $(38 \times 38 \times 2.5 \text{ cm}^3)$. Pendant le refroidissement, la géométrie correspond au solide complet $(38 \times 38 \times 18.7 \text{ cm}^3)$. Pendant la cristallisation, le silicium solide est délimité par l'interface solide liquide qui est insérée comme une surface paramétrée dans le logiciel COMSOL. La charge est donc considérée comme sans interaction avec les germes du point de vue mécanique.

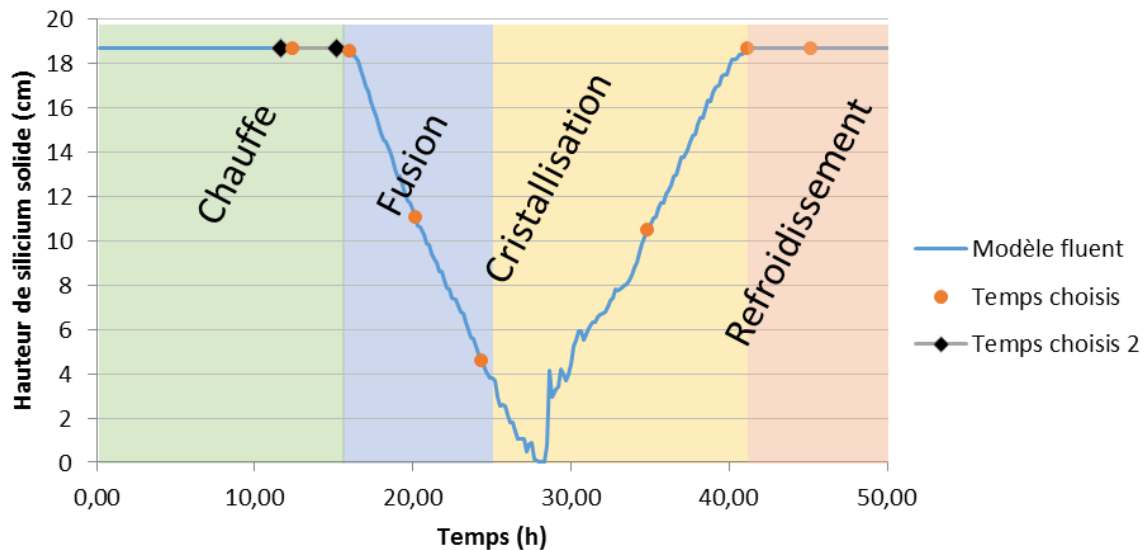


Figure 3. 11. Graphique représentant la hauteur de silicium solide au cours du temps dans le cycle thermique. La courbe bleue correspond à la hauteur solide dans le modèle Fluent. Temps choisis pour la simulation au cours du temps section III.4.1 (points oranges) et pour l'étude des conditions aux limites appliquées aux germes III.4.2 (losanges noirs)

III.4. Résultats de simulation des contraintes de Von Mises

Dans cette partie, nous présentons les différents résultats de contraintes thermomécaniques simulées, leur disposition à la surface du lingot tout d'abord, ce qui permet d'identifier les moments critiques du cycle, puis les effets de densité de la charge sur les germes et enfin les conditions aux limites imposées aux germes par le creuset.

III.4.1. Résultats des contraintes de Von Mises d'origine thermique au cours du cycle

Les résultats de contraintes de VM calculées sont en trois dimensions. Pour les étudier, il faut restreindre la quantité de données à quelques positions choisies pour leur représentativité. La Figure 3.12 montre les contraintes de Von Mises à la surface du silicium solide. Le maximum des contraintes est situé pour chacun des cas au milieu des faces. Le minimum est lui situé aux arêtes du lingot. Les 3 images ont le même code couleur, la contrainte est donc plus importante en fin de solidification (c) qu'en fin de chauffe et milieu de solidification. Le minimum des contraintes de VM est obtenu aux coins du lingot, probablement en association étroite avec la condition de déplacement libre des surfaces.

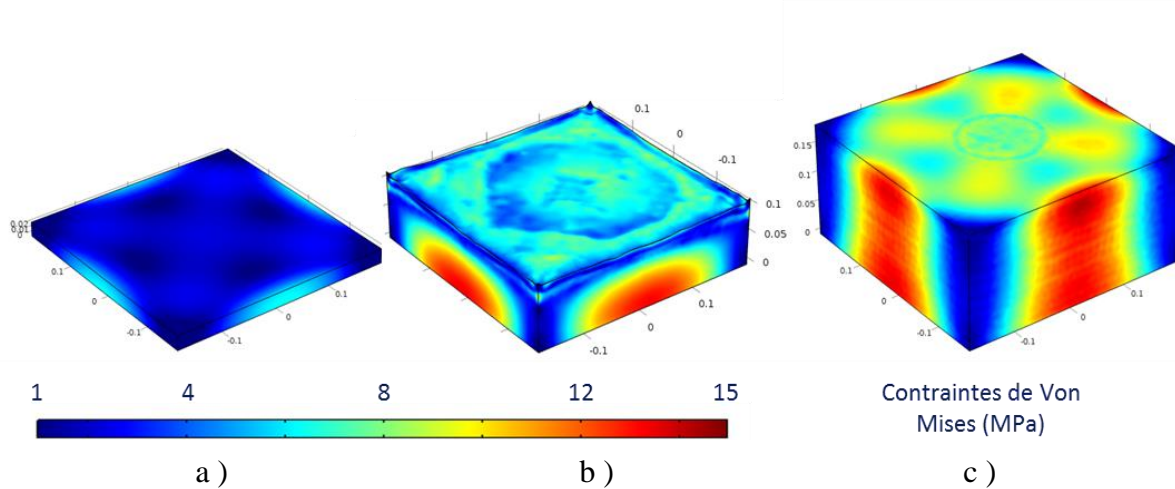


Figure 3. 12. Résultat de simulations, cartographie des contraintes dans la phase solide du silicium. En fin de chauffe sur les germes a) en milieu de cristallisation b) et en fin de solidification c)

La Figure 3. 13 résume les contraintes thermomécaniques de VM pour tout le cycle. Les lignes en pointillés sont un guide visuel de contrainte seuil (voir plus bas), les contraintes étant calculées uniquement dans les cartographies sélectionnées. Les contraintes sont relevées dans le silicium solide au niveau des 3 axes verticaux sur la gauche du graphique. La forme de la courbe de contrainte en fonction du temps est proche pour les 3 axes étudiés. Dans le germe, la contrainte augmente jusqu'à un maximum de 6,5 MPa en fin de période de chauffe. Puis la contrainte dans le germe diminue jusqu'à un minimum au moment de la reprise. Ensuite, la contrainte dans le lingot augmente pour atteindre un maximum (≈ 15 MPa) en fin de cristallisation et diminue au cours du refroidissement. Comme dans les références [Chen08;Gao16], nous constatons une augmentation des contraintes avec la hauteur solide.

A partir de ce résultat, la question à laquelle nous tentons de répondre dans cette section est de prévoir si les déformations élastiques seules peuvent accommoder les contraintes de VM calculées. En particulier nous tentons de déterminer les phases critiques du cycle thermique et d'identifier les conditions aux limites auxquelles prêter particulièrement attention. Nous faisons ici appel à la notion de seuil empirique de contrainte critique au-delà de laquelle la contrainte est accommodée de manière plastique, le Critical Resolved Shear Stress (CRSS ou Contrainte de Cisaillement Critique Résolue) ou Critical Shear Stress (CRS) [Jordan86]. Dans le concept de seuil critique, la contrainte sera accommodée de manière élastique et réversible en dessous du

seuil. Au-delà, divers mécanismes impliquant la mobilité des dislocations pourront être activés, multiplication incluse. Cette définition étant empirique, on n'attend pas particulièrement de valeur unique indiscutable du CRSS (il faut tout de même noter que des valeurs expérimentales de CRSS à différentes températures et vitesses de déformation ont été mesurées sur monocristaux – voir chapitre.1.4.1). L'équation 3.1 issue de la référence [Jordan86] est fréquemment utilisée pour interpréter les champs de contraintes élastiques calculés, résolus ou non suivant les systèmes de glissement, à proximité du point de fusion [Chen08;Miyazaki92;Muižnieks01]. Cette équation est une extrapolation issue d'expériences variées de déformation à plus basse température (< 1000°C) et fournit une valeur de 1,6 MPa au point de fusion (1414°C) et 3,5 MPa à 200°C sous le point de fusion.

$$\sigma_{CRSS} = \exp\left(10.55 + \frac{10147}{T(K)}\right) \text{ en Pa} \quad \text{Equ. 3. 4}$$

Les données à proximité directe du point de fusion sont rares. Dans la référence [Taishi09], l'étude de l'influence de la différence de température entre le germe et le bain liquide sur la génération de dislocations amène les auteurs à estimer un seuil critique. Pour la concentration minimale en bore [3.10^{18} at.cm⁻³] pour laquelle un seuil peut-être estimé dans ces expériences, un seuil critique de 2,9 MPa est obtenu. On notera de plus la présence des éléments oxygène et azote en quantité variable en fonction de la hauteur dans nos matériaux. Il est prouvé ces éléments influencent la contrainte critique d'immobilisation des dislocations à basse température (<1000°C) [Yonenaga05]. Ils peuvent donc avoir des effets non quantifiés à ce jour sur la CRSS à proximité du point de fusion.

En synthèse, on retiendra que le seuil critique (ou CRSS) de contrainte au-delà duquel la mobilité des dislocations est activée est comprise dans la gamme [1,5-4 MPa] dans la gamme de températures allant de 200°C en dessous Tf jusqu'à Tf, qui est pertinente pour les phases de fusion et solidification. Ces deux valeurs sont représentées par des pointillés sur la Figure 3.13.

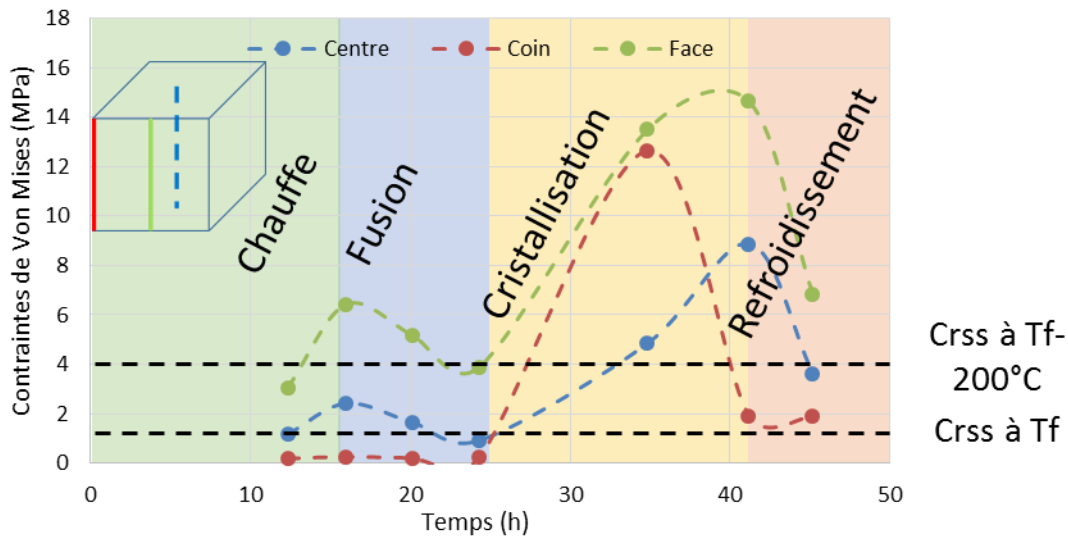


Figure 3. 13. Résultat de simulations, graphique des contraintes de Von Mises maximales en fonction du temps selon les 3 axes présentés à gauche du graphique. Pour chaque point, la contrainte de VM maximale le long de l'axe dans la phase solide est représentée.

Cette estimation du seuil critique de contrainte combinée aux résultats de la Figure 3.13 nous permet de déterminer les instants critiques pour la génération de dislocations mobiles :

- Pour les germes avant le début de la croissance : le CRSS est atteint à la fin du segment de chauffe et au début du segment de fusion. En particulier, le seuil critique est largement dépassé sur la face latérale des germes alors que les contraintes de VM calculées sont de l'ordre du CRSS au centre du pavage de germes et très inférieures dans les coins. De manière étonnante, ces résultats indiquent que les contraintes d'origine thermique n'affectent que peu ou pas les coins des germes alors que le centre et le bord des germes peuvent subir des déformations plastiques d'origine thermique dès la fin de la phase de chauffe.
- Pour la fin de fusion et le début de la croissance : le CRSS est dépassé uniquement sur les faces latérales du lingot. On peut donc s'attendre à ce qu'il y ait peu ou pas de dislocations mobiles en fin de fusion et au début de la cristallisation hormis sur les faces latérales du lingot.
- Pour la fin de solidification : le CRSS est largement atteint et dépassé pour toutes les positions radiales en fin de solidification. Les contraintes de la figure 3.13 suppose qu'il existe une quantité importante de dislocations mobiles créées pendant la deuxième moitié de la solidification, pour toutes les positions. On notera que ce résultat peut être lié, sans présager exactement du mécanisme ici, à la dégradation de la qualité cristalline avec la hauteur solidifiée.
- Pour le refroidissement : la contrainte de VM calculée reste élevée au centre et sur les faces latérales du lingot au moins pendant le début du refroidissement. En conséquence, il semble plausible que les dislocations puissent se réorganiser, du fait de leur mobilité, pendant la phase initiale de refroidissement. A 1000°C (T° au temps 45 h de la figure 3.13), pour les derniers points de la figure 3.12, la contrainte inférieure à 7 MPa semble peu élevée comparativement à l'élévation du CRSS associée à la baisse de température (11 MPa à 1000°C d'après l'équation 3.1).

La section III.4.2 apporte des informations complémentaires sur les contraintes subies par les germes en fin de la phase de chauffe.

III.4.2. Résultats des contraintes de VM subies par les germes

Dans cette partie, nous estimons les contraintes de VM dans le germe pour les deux modèles de charge (Dense et Poreux) puis nous déterminons quelles conditions aux limites peuvent générer des contraintes élevées localement ou sur l'ensemble des germes. Pour ces évaluations nous nous focalisons uniquement sur la fin du segment de chauffe puisque c'est le moment où les contraintes de VM sont maximales avant le début de la croissance.

III.4.2.1. Influence de la géométrie et de la densité de la charge

Les contraintes thermomécaniques sont calculées pour les modèles Dense et Poreux définis au paragraphe §III.2.1 et pour lesquels les champs de températures ont été présentés paragraphe III.2.5. On ne considère ici que l'effet des contraintes thermiques sur le germe sans interaction mécanique avec la charge. De plus, dans cette section une hypothèse de symétrie a été ajoutée ce qui permet de réduire l'étude à un demi-lingot.

La figure 3.14 présente les lignes d'iso-contraintes de VM à mi-hauteur dans le germe pour la moitié du germe. Le minimum et le maximum de contraintes sont à nouveau situés sur les faces latérales à proximité du creuset. La répartition spatiale est similaire pour les deux modèles de charge et est similaire aussi à celle observée avec la géométrie « Modèle 1 » utilisée pour la simulation complète du cycle (III.4.1). Une légère dissymétrie des contraintes de VM est observée. Il s'agit probablement d'une conséquence directe de la dissymétrie des champs de température (figure 3.10). La contrainte de VM maximale est inférieure dans le cas du modèle Poreux (6.5 MPa) comparativement au cas du modèle Dense (8.5 MPa).

Pour le modèle dense, l'émissivité de surface est celle du silicium solide. Pour le modèle utilisé pour le cycle complet (figure 3.13), l'émissivité est celle du silicium liquide. La prise en compte de l'émissivité du Si solide génère donc un changement de la contrainte maximale estimée sur les faces latérales de 6 à 8,5 MPa environ. A l'inverse dans le modèle Poreux, la prise en compte additionnelle de la faible densité de la charge initiale et des changements associés (hauteur, conductivité), génère une baisse de la contrainte de VM maximale de 8,5 MPa à 6,5 MPa. Cette compensation d'effet n'avait pas été anticipée. Une conséquence pratique de cette étude est que la contrainte maximale estimée dans le cas de la figure 3.13 en fin de chauffe peut être considérée comme valide malgré les paramètres de densité de charge et d'émissivité à priori inadaptés.

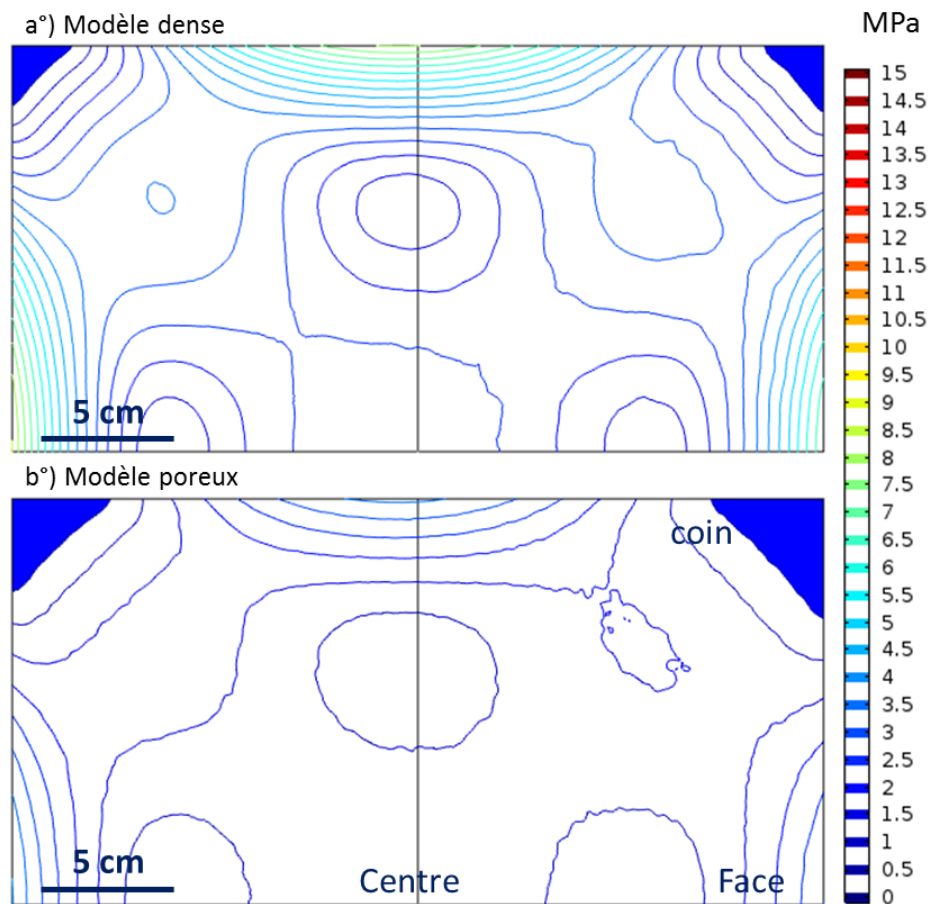


Figure 3. 14. Résultat de simulations, cartographie des lignes d'iso-contraintes de Von Mises à mi-hauteur du germe pour le modèle de charge « Dense » (a) et pour le modèle « Poreux » (b). La surface bleue correspond aux zones où la contrainte est inférieure à 0,5 MPa

III.4.2.2. Influence des conditions aux limites mécaniques.

Dans cette section, nous tentons de déterminer le type de conditions aux limites appliquées aux germes pouvant générer des contraintes élevées localement ou sur l'ensemble des germes. Ces conditions correspondent à des interactions germe/charge qui ont été négligées dans les calculs précédents. Pour cela, nous utilisons les champs thermiques du cycle avec charge poreuse. Or celui-ci a été réalisé pour un demi-four. Les données de température sont doublées par symétrie pour avoir un champ de température correspondant à un lingot complet.

Les cas étudiés sont décrits suivant la localisation de la condition aux limites appliquée.

Surface du germe :

Tout d'abord, nous avons pu déterminer que le **poids du silicium réparti homogènement sur les germes** ne génère qu'une variation négligeable de la contrainte de VM dans les germes (0,07 MPa). La hauteur des lingots (et leur poids) n'a donc pas d'effet tant que le poids est réparti de façon homogène (ce qui n'est sans doute pas le cas). Ce résultat est visible dans la Figure 3.15a qui ne diffère pas de la Figure 3.12a où le germe n'a pas d'interactions avec la charge.

Dans la section III.4.1, les conditions aux limites appliquées aux germes sont une déformation libre des surfaces. Pendant le processus de fusion, le liquide généré par la fusion de la charge peut venir former une liaison mécanique entre la charge et le germe. Une telle liaison est simulée par une liaison dite **encastrement entre le germe et la charge**. Cette condition provoque une déformation à l'interface germe-charge identique pour la charge et le germe. Les contraintes de VM résultantes sont augmentées dans tout le germe avec des valeurs supérieures à 12 MPa dans la majeure partie du centre du germe (cas de la Figure 3.15b). Le maximum est alors obtenu en bas du germe avec 19 MPa et les minimums sont positionnés aux coins. On constate donc que dans le cas probable où le germe viendrait à être solidarisé à la charge en début de fusion, la valeur des contraintes pourrait être augmentée jusqu'à un facteur 3. Physiquement, l'origine de ce résultat vient de la contribution des gradients thermiques plus élevés sur l'ensemble de la charge que dans le germe dans le cas d'une surface de germe liée à la charge (cf tableau 3.3). Dans une expérience de solidification, on peut supposer que l'effet de cette liaison est partiel car plus localisé en fonction des points de liaisons intimes entre le germe et la charge. De plus, les propriétés élastiques de la charge infiltrée de silicium liquide étant probablement significativement réduite, une diminution par rapport à la valeur de contrainte calculée est attendue expérimentalement.

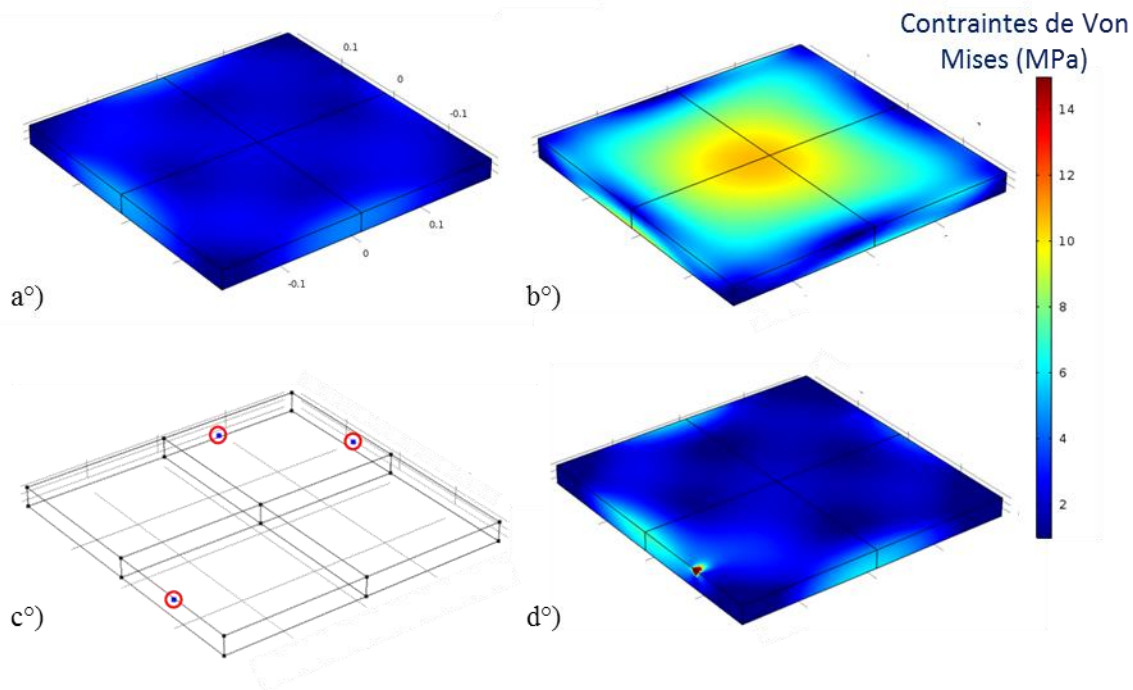
Périphérie du germe :

Trois variantes de conditions aux limites restreignant le déplacement ont été appliquées sur les surfaces latérales. La première correspond à un **creuset indéformable**. Il est simulé par une déformation nulle des plans latéraux du germe suivant les axes du plan horizontal x et y. Ce cas extrême mène à des contraintes calculées très importantes dans tout le germe. Elles sont comprises entre 1170 et 1200 MPa. Expérimentalement, nos germes ne sont pas en contact directs avec le creuset car des petits morceaux de silicium (diamètre < 5 mm) sont présents à cette interface. De plus le creuset se déforme pendant sa phase de transition vitreuse au-dessus de 1200°C avant sa cristallisation progressive dans la gamme de température 1400-1500°C. Ce cas est donc peu probable.

La deuxième condition tente d'approcher un cas plus réaliste d'indentation localisée à la périphérie des germes : 3 points sont fixés (voir la Figure 3.15 c pour leur localisation), ils ne peuvent pas se déplacer. Cette condition correspond à l'expansion thermique du germe qui est stoppée par les roches de silicium entre le germe et le creuset, considéré à nouveau comme indéformable. De nouveau des contraintes très importantes sont obtenues au niveau des points d'indentation (2300 MPa), de même que des contraintes à longue distance à l'intérieur du germe.

Enfin, la troisième variante utilise les trois mêmes points et y applique une force arbitraire de 600 N dirigée du creuset vers le germe. Ce cas tente de simuler une **interaction ponctuelle avec les morceaux de charge en présence d'un creuset partiellement déformable**. Ce troisième cas calculé est présenté sur la Figure 3.15 d. La contrainte est localement augmentée à 100 MPa mais on doit signaler que l'arbitraire de la force choisie et la nature ponctuelle de la force rendent peu pertinente la valeur absolue obtenue. Néanmoins, l'information importante est que même dans le cas d'une contrainte localement très supérieure au seuil de déformation plastique, cette condition ne génère pas, à l'intérieur du germe, de modification de la contrainte calculée.

En résumé, l'indentation latérale du germe par les morceaux de silicium peut générer des contraintes localement élevées. Par contre, pour que ce mécanisme impacte significativement le cœur des germes, il faudrait que le creuset puisse être considéré comme indéformable, ce qui n'est pas à priori le cas dans la phase de chauffe ($1200^{\circ}\text{C} < T < 1400^{\circ}\text{C}$) mais peut être effectif une fois sa cristallisation débutée (1400°C -2h).



III.5. Conclusions du chapitre III

Nous avons présenté le modèle FLUENT de simulation thermique 3D de la dynamique du four GAIA ainsi que l'utilisation de ces résultats dans COMSOL pour calculer les contraintes de VM induites par les champs de température dans le solide. Les principaux résultats de cette étude sont :

- Une méthodologie d'insertion de dopants in-situ, non documentée dans la littérature de la solidification dirigée du silicium, a permis la confrontation de la forme de front simulée à la forme de front expérimentale à plusieurs hauteurs dans le lingot. Le comparatif indique que l'ordre de grandeur des gradients thermiques calculés est bien simulé, bien que leur valeur absolue soit probablement sous-évaluée (comparatif des formes d'interface).
- En raison du fort gradient de température très supérieur à 30K radialement dans les germes, la formation de défauts cristallins en début de fusion est possible. Ces défauts résulteraient du choc thermique provoqué par du silicium liquide (à T_f) venu en contact avec la surface des germes plus froids.
- Les contraintes d'origine thermique seules ont été calculées au cours du temps dans la phase solide du silicium (germe en fusion et solide en solidification et refroidissement). Le maximum de celles-ci a été suivi sur 3 axes verticaux, au centre, au milieu d'une face et à un coin du lingot (Figure 3. 13). L'analyse de ces contraintes montre deux maxima des contraintes : l'un en fin de chauffe (6.5 MPa) et l'autre en fin de cristallisation (15 MPa). Les contraintes au cours du cycle sont toujours plus importantes sur les faces du lingot et minimales dans les coins pour notre cycle thermique. Ces résultats, comparés au CRSS, montrent que des dislocations mobiles en quantité significative peuvent être générées par les gradients thermiques (i) dans les germes surtout aux faces latérales bien avant le début de la croissance et (ii) pendant la croissance sur toutes les positions radiales au moins durant la seconde moitié de la solidification. Les contraintes d'origine thermique simulées durant la phase de chauffe et de fusion ne semblent pas pouvoir expliquer de dégâts majeurs sur les germes à l'exception des faces latérales.
- Nous avons été amenés à modifier les propriétés de la charge de silicium (hauteur, densité, émissivité en surface et conductivité thermique) pour étudier leur influence sur la fin de la phase de chauffe. Ces modifications de la charge ont peu impacté les contraintes simulées d'origine thermique seule. On peut donc supposer que de la même manière de légères modifications du poids de la charge ne provoqueront pas de variation d'ordre de grandeur des contraintes thermiques subies par les germes lors de la chauffe.
- Les conditions aux limites du germe ont été modifiées pour correspondre à diverses interactions possibles du germe avec la charge et le creuset. Deux interactions mécaniques ressortent de cette étude (i) la liaison mécanique du germe à la charge pourrait significativement augmenter les contraintes subies par le germe pour toutes les positions radiales (ii) l'augmentation de la contrainte résultant de l'indentation latérale des germes par des morceaux de charge dans un creuset déformable se limite au point d'indentation alors qu'elle peut affecter le cœur du germe dans le cas d'un creuset indéformable.

Bibliographie

- [Albaric12] M. Albaric, Pelletier, D., Pihan, E., Plassat, N., and Jouini, A., (2012).
- [Amaral De Oliveira16] V. Amaral De Oliveira, Thèse, (Grenoble, France) (2016).
- [ANSYS, Inc11] ANSYS, Inc, (2011).
- [Cablea15] M. Cablea, Thèse, (Grenoble, France) (2015).
- [Chatelain16] M. Chatelain, Thèse, (Lyon, France) (2016).
- [Chen08] X.J. Chen, S. Nakano, L.J. Liu, and K. Kakimoto, *J. Cryst. Growth* **310**, 4330–4335 (2008).
- [Chen10] X. Chen, S. Nakano, and K. Kakimoto, *J. Cryst. Growth* **312**, 3261–3266 (2010).
- [Dadzis16] K. Dadzis, H. Behnken, T. Bähr, D. Oriwol, L. Sylla, et al., *J. Cryst. Growth* (2016).
- [Gallien14] B. Gallien, INPG, (Grenoble, France) (2014).
- [Gallien17] B. Gallien, M. Albaric, T. Duffar, K. Kakimoto, and M. M’Hamdi, *J. Cryst. Growth* **457**, 60–64 (2017).
- [Gao16] B. Gao, S. Nakano, H. Harada, Y. Miyamura, and K. Kakimoto, *J. Cryst. Growth* (2016).
- [Gao12] B. Gao, S. Nakano, H. Harada, Y. Miyamura, T. Sekiguchi, et al., *Cryst. Growth Des.* **12**, 5708–5714 (2012).
- [Garandet89] J.P. Garandet, *J. Cryst. Growth* **96**, 680–684 (1989).
- [George87] A. George, and J. Rabier, *Rev. Phys. Appliquée* **22**, 941–966 (1987).
- [Glassbrenner64] C.J. Glassbrenner, and G.A. Slack, *Phys. Rev.* **134**, A1058–A1069 (1964).
- [Jordan86] A. Jordan, A. Von Neida, and R. Caruso, *J. Cryst. Growth* **79**, 243–262 (1986).
- [Kawamura05] H. Kawamura, H. Fukuyama, M. Watanabe, and T. Hibiya, *Meas. Sci. Technol.* **16**, 386–393 (2005).
- [Krause16] A. Krause, L. Sylla, and D. Oriwol, *Energy Procedia* **92**, 833–838 (2016).
- [Lambropoulos87] J.C. Lambropoulos, *J. Cryst. Growth* **84**, 349–358 (1987).
- [Liu17] X. Liu, S. Nakano, and K. Kakimoto, *J. Cryst. Growth* **468**, 595–600 (2017).
- [M’Hamdi13] M. M’Hamdi, S. Gouttebroze, and H.G. Fjær, *J. Cryst. Growth* **362**, 83–87 (2013).
- [M’Hamdi06] M. M’Hamdi, E.A. Meese, H. Laux, and E.J. Øvrelid, , in: *Materials Science Forum. Trans Tech Publ*, pp. 597–602 (2006).
- [Mills00] K.C. Mills, and L. Courtney, *ISIJ Int.* **40**, S130–S138 (2000).
- [Miyamura14] Y. Miyamura, H. Harada, K. Jiptner, J. Chen, R.R. Prakash, et al., *J. Cryst. Growth* **401**, 133–136 (2014).
- [Miyazaki92] N. Miyazaki, H. Uchida, T. Munakata, K. Fujioka, and Y. Sugino, *J. Cryst. Growth* **125**, 102–111 (1992).
- [Muižnieks01] A. Muižnieks, G. Raming, A. Mühlbauer, J. Virbulis, B. Hanna, et al., *J. Cryst. Growth* **230**, 305–313 (2001).
- [Rhim00] W.-K. Rhim, and K. Ohsaka, *J. Cryst. Growth* **208**, 313–321 (2000).
- [Scheil42] E. Scheil, *Z. Für Met.* **34**, 70–72 (1942).
- [Stoddard16] N. Stoddard, B. Gründig-Wendrock, A. Krause, D. Oriwol, M. Bertoni, et al., *J. Cryst. Growth* 272–275 (2016).
- [Taishi09] T. Taishi, K. Hoshikawa, Y. Ohno, and I. Yonenaga, *Phys. B Condens. Matter* **404**, 4612–4615 (2009).
- [Takasuka97] E. Takasuka, E. Tokizaki, K. Terashima, and S. Kimura, *J. Appl. Phys.* **81**, 6384–6389 (1997).
- [Voller87] V.R. Voller, and C. Prakash, *Int. J. Heat Mass Transf.* **30**, 1709–1719 (1987).

- [Voller91] V.R. Voller, and C.R. Swaminathan, Numer. Heat Transf. Part B Fundam. **19**, 175–189 (1991).
- [Yamasue02] E. Yamasue, M. Susa, H. Fukuyama, and K. Nagata, J. Cryst. Growth **234**, 121–131 (2002).
- [Yonenaga05] I. Yonenaga, Mater. Sci. Eng. B **124-125**, 293–296 (2005).

Chapitre IV. Evolution et composition des sous-joints de grains

Dans le chapitre précédent, les contraintes thermomécaniques ont été étudiées à l'échelle d'un lingot pour le four GAIA. Pour cela, un modèle thermique du four a été réalisé et validé par comparaison à l'expérience. Ensuite, ce modèle a permis de calculer les contraintes de Von Mises dans le silicium solide au cours d'un cycle complet. Pendant la phase de cristallisation notamment, les contraintes augmentent jusqu'à 15 MPa, puis diminuent pendant le refroidissement. Ces contraintes sont supérieures à l'extrapolation de la limite d'élasticité qui est de 1,6 MPa [Miyazaki92]. Cela signifie qu'au cours de la cristallisation, des dislocations et/ou des sous joints peuvent être générés.

L'objectif de ce chapitre est de caractériser la structure et la répartition spatiale des défauts limitant le rendement solaire, notamment les sous-joints de grains, de l'échelle du lingot à l'échelle nanométrique. La caractérisation à l'échelle macroscopique permet de comparer la répartition des sous-joints de grains avec le champ de contraintes simulé.

Dans un premier temps, la répartition des sous-joints de grains avec la hauteur est analysée pour une brique du four GAIA et une brique du four SUSI, à l'aide de méthodes optoélectroniques. Ces résultats sont ensuite comparés à l'évolution des contraintes thermomécaniques dans le lingot, ce qui permet de préciser leur influence. Les sous-joints peuvent évoluer de deux manières différentes avec la hauteur : par un étalement de la surface qu'ils occupent, ou par une complexification de leur structure et une augmentation de la désorientation. Finalement, nous avons cherché à relier la microstructure des sous-joints à une propagation à l'interface solide-liquide, ou à sa modification par des dislocations externes. Notamment, on cherche à déterminer la disposition spatiale des sous-joints, leur microstructure, ainsi que leur stabilité à haute température et/ou sous contrainte.

L'étude à différentes échelles a impliqué l'utilisation de plusieurs techniques d'observation. A l'échelle d'une brique, les techniques de photoluminescence, d'infrarouge et d'observation de figures d'attaques SIRTIL par scanner ont été utilisées. Ensuite, l'évolution de la structure d'un domaine de sous-grains avec la hauteur a été suivie à l'aide d'images scannées de figures d'attaques des dislocations. Des caractérisations par topographie aux rayons X et par EBSD ont également été effectuées. Pour finir, la caractérisation des dislocations qui constituent les sous-joints a été faite par attaque chimique Wright et par microscopie électronique en

transmission (MET). Le comportement à chaud d'un sous joint avec et sans contrainte a notamment été observé.

IV.1. Evolution des sous-joints de grains dans une brique

Dans le chapitre précédent, les contraintes ont été étudiées pour un cycle de croissance dans le four GAIA. Dans un premier temps, nous comparons l'évolution des sous-joints électriquement actifs dans une brique centrale de GAIA et une brique de SUSI pour confirmer que les sous-joints électriquement actifs se comportent de manière proche dans les deux fours, et valider l'utilité d'une comparaison avec des calculs de contraintes effectués dans un autre four. Ensuite, l'évolution des sous-joints de grains avec la hauteur est décrite sur la brique SUSI, dans le but de confronter ces observations à l'évolution des contraintes thermomécaniques déterminées dans le chapitre précédent. L'objectif sera de comparer la répartition spatiale des sous-joints avec celle des contraintes, pour évaluer la nécessité de limiter les contraintes pendant la croissance.

IV.1.1. Evolution des défauts électriquement actifs

La première étape consiste à observer et comparer les défauts actifs dans les plaques de GAIA89 et de SUSI81. Les zones électriquement actives sont repérées sur les plaques ou wafers par imagerie de photoluminescence. Il a été précédemment montré que les défauts repérés sur une plaque ou une plaquette par cette technique impactent négativement le rendement des cellules solaires fabriquées à partir de ces plaquettes [Cabal14;Jay14].

IV.1.1.1. Découpe des lingots

Lingot GAIA 89

Le lingot GAIA89 n'a pas été découpé de manière classique. En effet, le four GAIA a une interface concave (Chapitre I). Pour éviter la présence de grains parasites dans notre brique d'étude, celle-ci a été prélevée dans la partie située au centre du four. La Figure 4. 1 montre le pavage associé à cette croissance. La brique centrale ($15.6 \times 15.6 \text{ cm}^2$) a un germe unique de la taille de la brique.

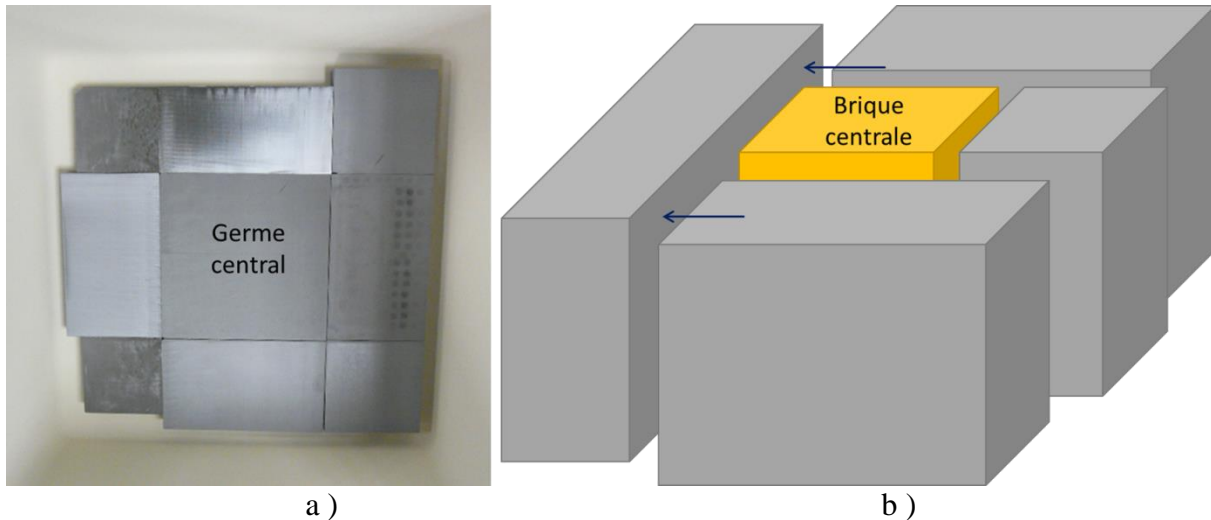


Figure 4. 1. Photo du pavage des germes avant le procédé de croissance a) et schéma de la découpe pour extraire une brique centrale monolike b). Les flèches correspondent à la prise de vue de l'image de durée de vie utilisée chapitre III.

La brique est imagée dans la Figure 4. 2 par deux techniques de caractérisation : une image en transmission infrarouge a) et une image en photoluminescence b) de la brique rectifiée vue par un côté. En imagerie infrarouge, quatre « nuages » de précipités sont visibles ainsi que deux changements de transparence de la brique : l'un léger à l'insertion 2 et l'autre plus net à l'insertion 3. Ces changements de contraste correspondent aux insertions de dopants utilisées pour marquer l'interface (chapitre III). Elles sont notées "insertion" 1 à 3 sur la Figure 4. 2. L'observation en imagerie PL met en évidence les hauteurs des trois insertions et l'interface germe-croissance ainsi que des défauts électriquement actifs à la surface de la brique. Le faible signal en imagerie PL en haut et en bas de la brique est dû à la diffusion d'impuretés métalliques provenant du creuset.

Sur cette figure, on observe clairement que les défauts cristallins s'initient sur les bords de la brique, et s'étendent vers l'intérieur avec la hauteur. Ces défauts correspondent aux sous-joints de grains observés dans la littérature [Amaral De Oliveira16 ; Oriwol13]. De plus, à 13 cm de hauteur, au niveau de l'insertion 3, des contrastes sombres apparaissent. Ce sont les grains issus du maillage des grains (100) en périphérie de lingot qui envahissent le bord de cette brique centrale.

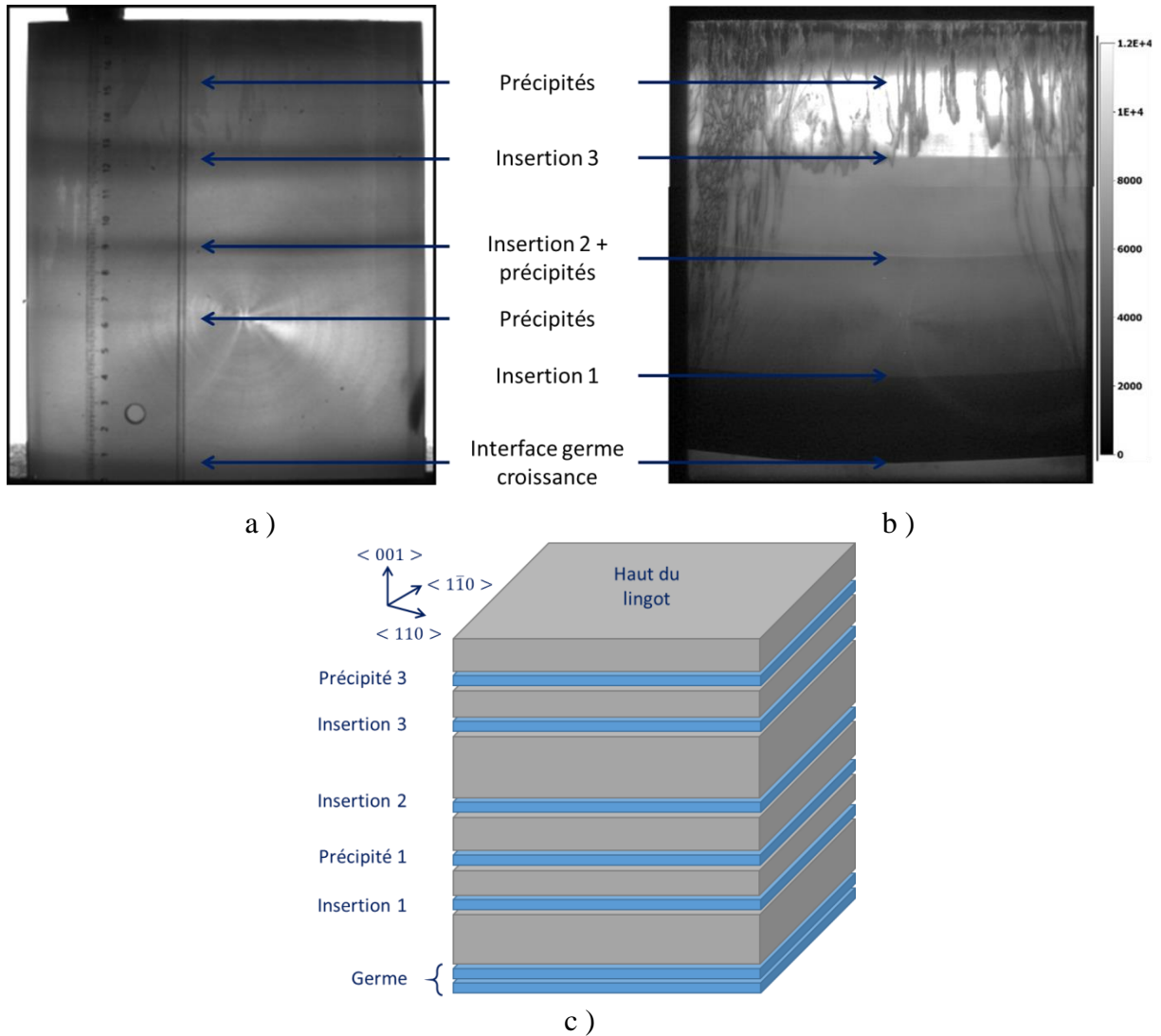


Figure 4. 2. Image en transmission infrarouge a) et en Photoluminescence b) de la brique centrale GAIA89 vue de côté. La direction verticale sur les clichés correspond à la direction de croissance. Les changements de contraste dans b) le long de cette direction correspondent à des changements abrupts de dopage pendant la phase de cristallisation. Schéma de découpe de la brique c). Les tranches bleues sont les tranches contenant les insertions ou les « nuages » de précipités.

Pour suivre l'évolution des défauts avec la hauteur, la brique doit être coupée en tranches horizontales. Des tranches de 7 mm d'épaisseur contenant les nuages de précipités et les insertions (Figure 4.2c tranches bleues) ont été extraites. Ces tranches, permettront aussi d'observer l'impact des précipités sur les défauts électriquement actifs.

Lingot SUSI 81A

Le lingot SUSI81 a été découpé en 4 briques de section $156 \times 156 \text{ mm}^2$ (Figure 4. 3a). Chacune de ces briques est éboutée en haut et en bas (40 et 25 mm respectivement) pour enlever les zones contenant des impuretés métalliques [Gao12;Naerland09]. La brique A est découpée en 26 plaques de 7 mm d'épaisseur. L'éboutage bas de la brique A qui contient le germe sera

mentionné dans la partie IV.4 pour l'étude des défauts cristallins contenus dans le germe. La brique D a été découpée en plaquettes de 200 μm et a été utilisée par [Amaral De Oliveira16] pour l'étude de la formation et de la propagation des sous-joints par topographie de rayons X. La brique B a été utilisée pour l'observation par EBSD de l'évolution de la désorientation des sous-joints sur tranche verticale dans un plan proche de la diagonale (centre - coin de lingot) de la brique (section IV.2.2).

La Figure 4. 3b montre la découpe de la brique A. Les éboutages haut et bas sont visibles en gris. Chaque plaque est observée par imagerie PL et les plaques de couleur dorée sont en plus attaquées chimiquement par Sirtl pour révéler les défauts cristallins. Les deux plaques dorées dans l'éboutage bas ($h = 7 \text{ mm}$ et $h = 14 \text{ mm}$) sont aussi attaquées chimiquement par Sirtl.

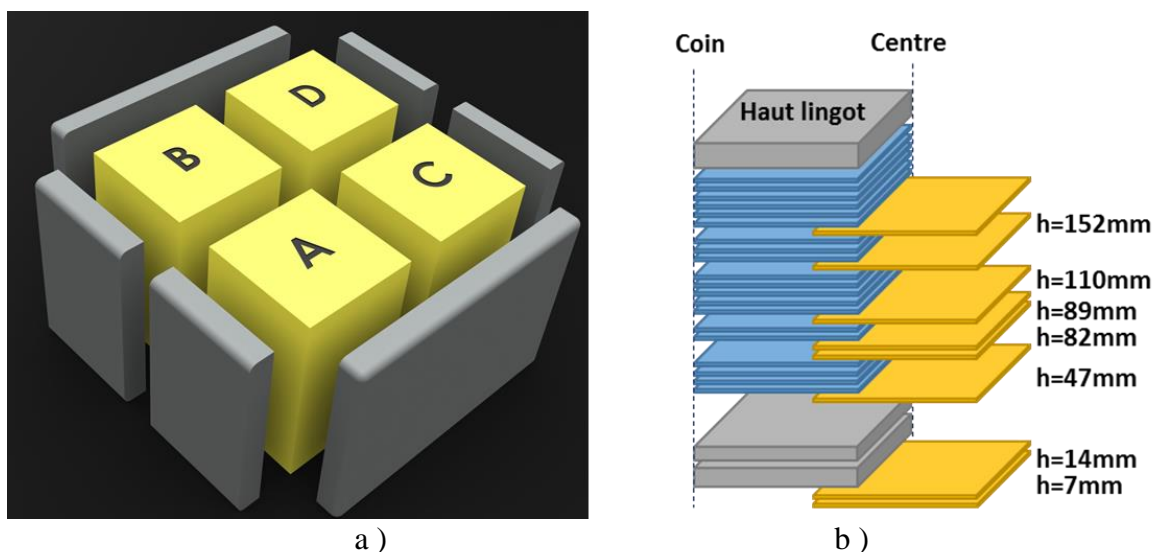


Figure 4. 3. Schéma de découpe du lingot SUSI 81 en 4 briques et de la brique A en tranche de 7 mm. Chaque tranche est ensuite repérée par sa hauteur h . La première tranche $h=7 \text{ mm}$ correspond à l'interface germe-croissance.

IV.1.1.2. Résultats

GAIA89

Chaque tranche est observée en imagerie de photoluminescence (PL). Les défauts cristallins deviennent visibles en imagerie de photoluminescence par recombinaisons bande à bande (PL) lorsque, sous illumination de la plaquette, ils limitent localement le niveau d'injection de porteurs plus fortement que la recombinaison en surface des plaques sans traitement de surface (passivation). Dans ce cas, ils sont révélés par contraste en échelle arbitraire de nombre de coups par pixel et on les nomme par la suite « défauts électriquement actifs ». Les images PL, prises sur des plaques de hauteur croissante (Figure 4. 4) montrent qu'il y a peu de défauts électriquement actifs en début de croissance (Figure 4.4 a et b), puis la surface couverte par ces défauts augmente avec la hauteur. Avec cette découpe, les 4 coins de la brique sont à la même distance du centre du lingot. On voit que les défauts électriquement actifs apparaissent à chaque coin de la brique. Le premier domaine de sous-joints apparaît dans le coin supérieur gauche dans l'image a) ensuite un domaine apparaît dans les coins supérieur droit et inférieur gauche. Et pour finir un domaine de sous-joints apparaît dans le coin inférieur droit.

En haut du lingot, la surface couverte à chaque coin dépend du moment d'apparition des sous-joints à ce coin. En effet, le coin supérieur gauche est le premier à être déficient. En haut du lingot, la surface couverte par des sous-joints électriquement actifs est plus importante. Une autre façon de le dire est que chaque surface déficiente en haut du lingot correspond à une tache plus petite plus bas dans le lingot. Les inhomogénéités aux hauteurs 94 et 148 mm sont dues au marquage chimique. La tranche verticale observée dans le chapitre III section 2.2 a été extraite à gauche de la brique. Dans la tranche verticale (Figure 3. 9), l'interface solide liquide est plus courbée du côté correspondant au bas des images de PL. Cette courbure indique des contraintes plus élevées. Or les défauts apparaissent du côté haut de la brique en premier. Donc l'apparition de ces défauts n'est pas uniquement causée par des contraintes thermomécaniques.

Aucune augmentation abrupte de défauts n'est observable entre les plaques avant et après nuages de précipités. Cela indique que les précipités n'ont pas d'effet sur l'activité électrique des sous joints de grains mais cela ne permet pas de conclure sur une possible multiplication des sous-joints non-actifs par ces précipités.

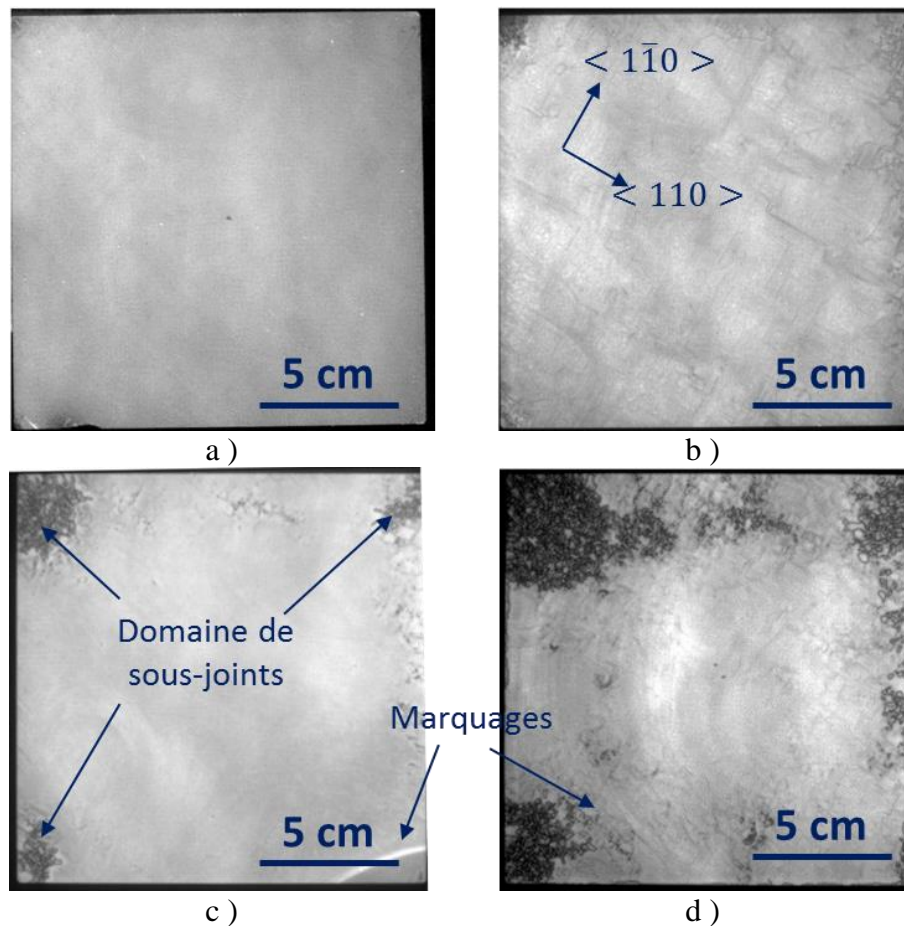


Figure 4. 4. Images en photoluminescence des tranches brutes de découpe du lingot GAIA89 aux hauteurs 37 mm a), 58 mm b), 94 mm c) et 148 mm d); Les échelles de niveau de gris ne sont pas données car les conditions de puissance laser et de temps d'acquisition sont modifiées pour chaque image pour obtenir un contraste optimum entre les zones de faibles et de fortes durées de vie.

SUSI81A

De manière identique, les défauts sont suivis dans la brique SUSI81 A. L'évolution de la surface couverte par les défauts n'est pas identique pour chaque coin. En effet, dans cette brique, un coin correspond au centre du lingot, deux au centre des faces latérales et un au coin du lingot (Fig. 4.3a).

Les domaines de sous-joints électriquement actifs apparaissent par les bords de la brique correspondant aux faces du lingot. Puis de même que pour la brique extraite de GAIA, la surface couverte par les domaines de sous-joints actifs augmente avec la hauteur des tranches observées.

De plus, en bas à gauche de la figure 4. 5d, les sous-joints forment un carré dont les côtés suivent les directions $\langle 110 \rangle$. Ces directions sont l'intersection des plans $\{111\}$ avec le plan de coupe $\{001\}$, elles sont les traces des plans $\{111\}$. Or les plans $\{111\}$ sont les plans de glissement des dislocations. Cette observation souligne donc une possible interaction entre les plans de glissement des dislocations et l'évolution de la surface couverte par les sous-joints avec la hauteur donc avec les contraintes thermomécaniques qui activent la multiplication au cours de la solidification et du refroidissement.

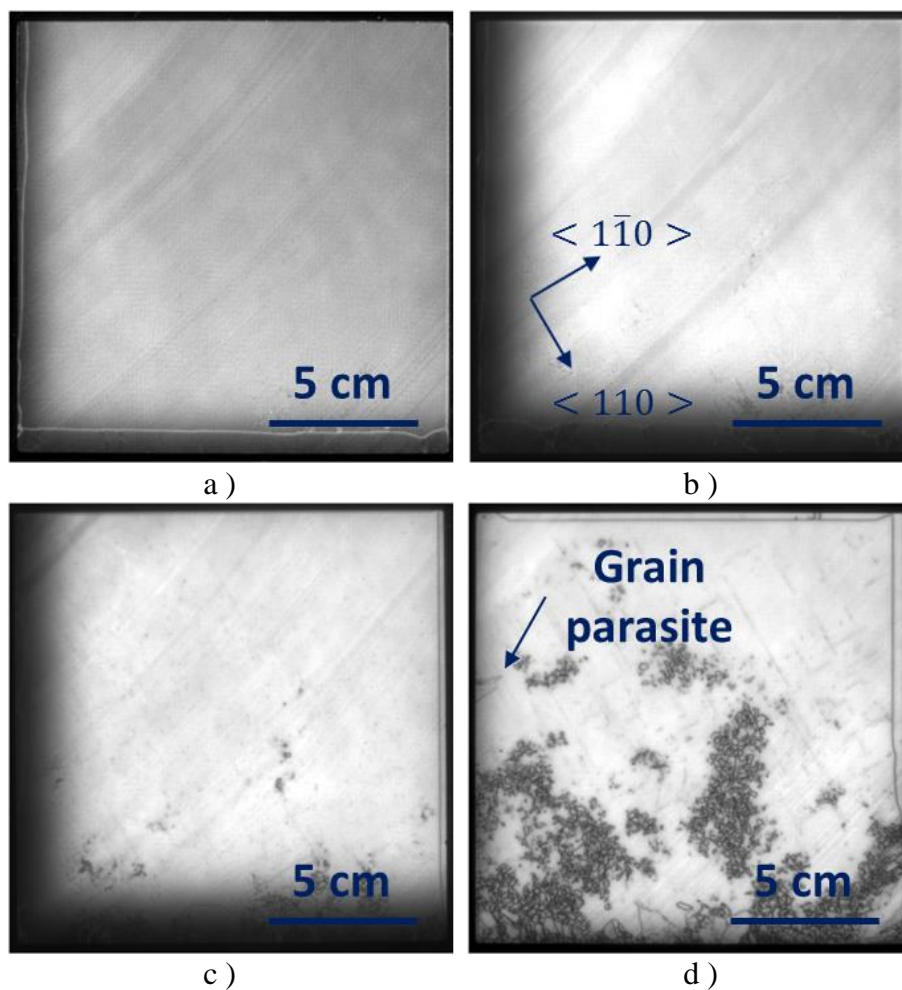


Figure 4. 5. Quatre images en photoluminescences sur des plaques de hauteur croissante dans la brique SUSI81A. 47 mm a), 75 mm b), 89 mm c) et 152 mm d).

Deux lignes droites sont visibles dans les images, une verticale et une horizontale (Fig. 4.5a). Celle-ci se décale de quelques millimètres avec la hauteur : ce sont les joints de pavage. En bas de la brique et à gauche de la brique, des domaines cristallins différents du grain central apparaissent à cause du maclage aux joints de grains. Le grain est donc différent du grain principal et est ici appelé « grain parasite » comme les grains germant à la surface du creuset.

IV.1.1.3. Conclusion

Pour les 2 briques observées, l'évolution des sous-joints électriquement actifs est similaire. Qualitativement, tout d'abord, la surface couverte par les défauts actifs (révélés par PL) sur des tranches horizontales augmente avec la hauteur. Lorsqu'un défaut cristallin devient visible en imagerie de photoluminescence à une hauteur donnée (Figures 4.4b et 4.5c), une extension radiale du domaine de défauts est observée à une hauteur supérieure dans le lingot (Figures 4.4c et Figure.4.5d). Cette évolution sera mesurée dans le paragraphe suivant (IV.1.2.2). Le fait que cette évolution soit de tendance similaire entre les deux types de lingots (GAIA, SUSI) permet de corréliser l'observation des défauts dans la brique SUSI avec les contraintes calculées pour le four GAIA. Dans le lingot GAIA89, pour lequel des nuages de précipités sont visibles en transmission infra-rouge, on ne note pas d'évolution associée en terme de densité de défauts visibles par imagerie de photoluminescence.

Néanmoins, comme l'activité électrique des sous-joints dépend de plusieurs paramètres comme sa décoration en impuretés [Amaral De Oliveira16;Dashevsky79], le type de dislocations qui le compose [Bauer16] ou sa désorientation [Amaral De Oliveira16], on ne sait pas si les domaines de sous-joints visibles par PL se développent de façon similaire à l'ensemble des sous-joints. Il est donc nécessaire de s'intéresser à l'évolution de tous les domaines de sous-joints même quand ils ne sont pas visibles par contraste en imagerie de photoluminescence.

IV.1.2. Evolution de l'ensemble des sous-joints avec la hauteur

Dans cette partie, tous les défauts de type dislocations ou sous-joints (électriquement actifs ou pas) sont suivis dans le lingot SUSI. Pour cela, les plaques indiquées en doré sur la Figure 4.3 sont attaquées chimiquement par solution Sirtl [Sirtl61] pour révéler l'ensemble des défauts structuraux (dislocations, micromacles, et sous-joints). Dans un premier temps, l'ensemble des défauts structuraux révélés par Sirtl sont comparés à ceux visibles par PL. Cela permet de valider le suivi des défauts par révélation chimique plutôt que par imagerie PL. Ensuite, nous nous intéressons aux sous-joints de grains qui sont les défauts les plus préjudiciables pour en comprendre la source et l'évolution avec la hauteur selon leur position dans le lingot. Dans le but de trouver un lien éventuel entre contraintes et développement des sous-joints, nous avons mesuré leur longueur en fonction de la hauteur dans le lingot.

IV.1.2.1. Comparaison entre défauts actifs et non actifs

Après un scan des plaques attaquées chimiquement (Sirtl), les images PL peuvent être comparées aux défauts cristallins révélés par les figures d'attaque en surface. La Figure 4. 6 compare la plaque h = 110 mm analysée avec les techniques de PL et de scan après attaque Sirtl. Dans l'image par PL, les domaines de sous joints de grains sont les taches noires identiques à celle observées dans GAIA. De plus, quelques lignes grises sont observables, elles correspondent

à des micromacles qui seront identifiées et étudiées dans le chapitre V. Ensuite, la ligne horizontale au bord supérieur et la ligne verticale au bord droit sont les joints de pavage qui se propagent depuis les germes dans la brique. Finalement un dégradé de gris est observé sur les bords extérieurs, appelé "red zone" et qui est du à la diffusion d'impuretés métalliques provenant du creuset.

Dans la Figure 4. 6b, les micromacles (MM) et domaines de sous-joints (sJ) sont de nouveau observables. Par contre, la surface couverte par les domaines de sJ révélée par attaque chimique est plus importante que par PL. On remarque également plus de lignes correspondant aux MM. De plus, en agrandissant les scans, des figures d'attaques (30 microns de diamètre) correspondant à des dislocations individuelles (ou dislocations de bruit de fond) peuvent être observées (Figure 4. 6d) alors que notre technique de PL ne le permet pas à cause de sa résolution spatiale (chapitre II.1.2). Les dislocations seront étudiées dans le chapitre V. La zone de diffusion d'impuretés depuis le creuset n'est pas détectée par attaque Sirtl.

Nous profitons de ces images où tous les défauts étudiés par la suite sont révélés pour définir les différents termes qui vont être utilisés par la suite, notamment pour les sous-joints. Un sous-joint est un alignement de dislocations qui provoque une désorientation locale. Si le sous-joint est fermé, il contient un sous-grain dont la désorientation dépend de la densité de dislocations dans le sous-joint [Hirth92]. Enfin un domaine de sous-joints de grains désigne un ensemble de sous-joints accolés les uns aux autres. Sur la Figure 4. 6c, le domaine de sous-joints est surligné en jaune. L'aire définie manuellement par ce surlignage permet d'extraire une surface de sous-joints électriquement actifs qui sera ensuite utilisée dans la partie IV.1.2.3.

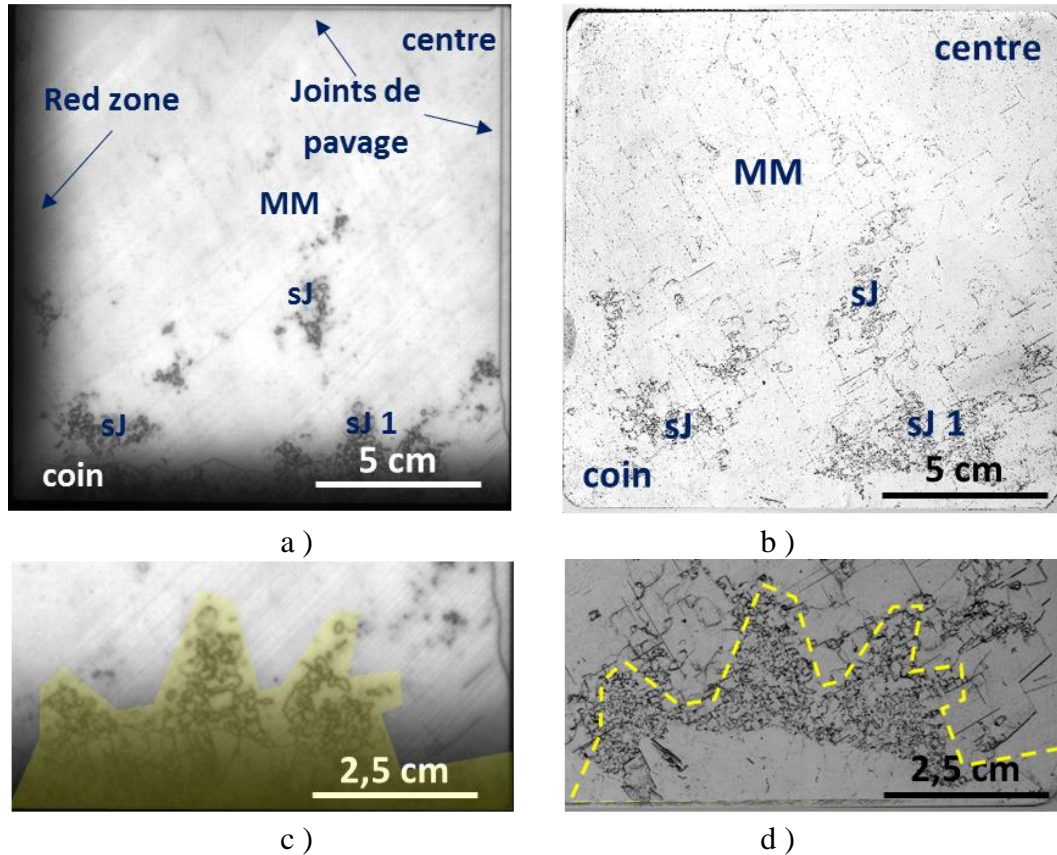


Figure 4. 6. Comparaison de la plaque $h = 110$ mm par photoluminescence a) et par scanner après attaque chimique SIRTl b). Les défauts observables sont notés avec SJ correspondant à domaine de sous-joints et MM à micromacle. Les figures c et d sont des agrandissements sur le domaine de sous-joints noté SJ 1 respectivement par PL et par scanner.

Des Figure 4. 6c & d, il peut facilement être conclu que seule une part des sous-joints est électriquement active. Par exemple, le domaine surligné en jaune dont le contour est reporté sur l'image d) en pointillé est moins étendu de 20 % que le domaine correspondant dans la figure d. Ce pourcentage est assez représentatif pour les domaines de surface importante. Cette observation implique que la hauteur dite « d'apparition » des sous-joints est retardée en cas de caractérisation optoélectronique (PL) comparativement à la caractérisation structurale (attaque Sirtl). On note également que la partie visible par PL du domaine ne correspond qu'au centre du domaine de sous-joint plus large (Figure 4.6d). De plus, les sous-joints sont plus denses dans cette région. Ils ont une forme proche du carré et ont une taille moyenne de quelques centaines de micromètres (400-600 μm de diagonale). Cette taille est proche des diamètres de 200 μm des sous-grains dans les domaines de sous-joints denses observés par [Oriwol17] pour du silicium multicristallin. On peut noter une spécificité dans le bas de l'image 4.6d. Une zone avec peu de défauts cristallins apparaît au bas de l'image scannée, elle correspond à un grain provenant du bord d'un germe bordant la brique qui se décale dans la brique avec la hauteur.

Comme nous nous intéressons à l'origine des sous joints, et que seule la partie centrale des domaines étendus est visible par les caractérisations PL, on a intérêt, à observer les figures d'attaque Sirtl sur les zones d'initiation de défauts. De façon identique, pour suivre l'ensemble des défauts de type sous-joints, nous avons également intérêt à utiliser l'attaque chimique qui

révèle tous les défauts, électriquement actifs ou non. L'évolution des défauts révélés chimiquement est donc décrite de façon plus complète et donc plus pertinente pour comprendre les mécanismes menant à l'apparition des sous-joints.

IV.1.2.2. Méthode de mesure de longueur de sous-joints

Pour quantifier ces défauts en fonction de la hauteur h , on scanne les plaques $15.6 \times 15.6 \text{ cm}^2$ avec une résolution de 2400 dpi. On enregistre ainsi des images JPG d'environ 20Mb par scan/plaque. Ces images ont un volume trop important pour être traitées facilement avec ImageJ. L'image des plaques est donc découpée en 25 zones différentes d'environ $3 \times 3 \text{ cm}^2$ (Figure 4. 7) qui sont numérotées de manière matricielle : zone XY avec X correspondant au numéro de la ligne et Y au numéro de la colonne (Figure 4. 7.a). Ensuite sur chacune de ses zones, les images sont binarisées grâce à un critère de niveau de gris. Ce critère peut être choisi de différentes manières : soit en utilisant la fonction "maxentropy" d'ImageJ soit en choisissant un niveau manuellement. Le critère maxentropy est plus rapide mais une partie des sous-joints n'est pas prise en compte quand la surface couverte est importante. Une fois l'image binarisée, les taches noires de plus de 100 pixels sont considérées comme des sous-joints. 100 pixels correspondent à une surface $100 \times 100 \mu\text{m}$ c'est-à-dire une dizaine de figures d'attaque correspondant chacune à une dislocation juxtaposée. Ces critères peuvent sembler arbitraires, mais nous verrons par la suite qu'ils correspondent assez bien à une réalité physique (mesures de PL). Pour séparer ces ensembles, nous utilisons la fonction "analyse particule" d'ImageJ. De plus, en utilisant la fonction "batch" d'ImageJ, toutes les zones peuvent être étudiées automatiquement.

Les Figure 4. 7b, c & d montrent la zone 43 à la hauteur 89 mm brute, après séparation des sous-joints et en d) les figures d'attaque dont la surface est inférieure à 100 pixels. Les sous-joints et les micromacles sont extraits et isolés des figures d'attaques correspondant aux dislocations isolées.

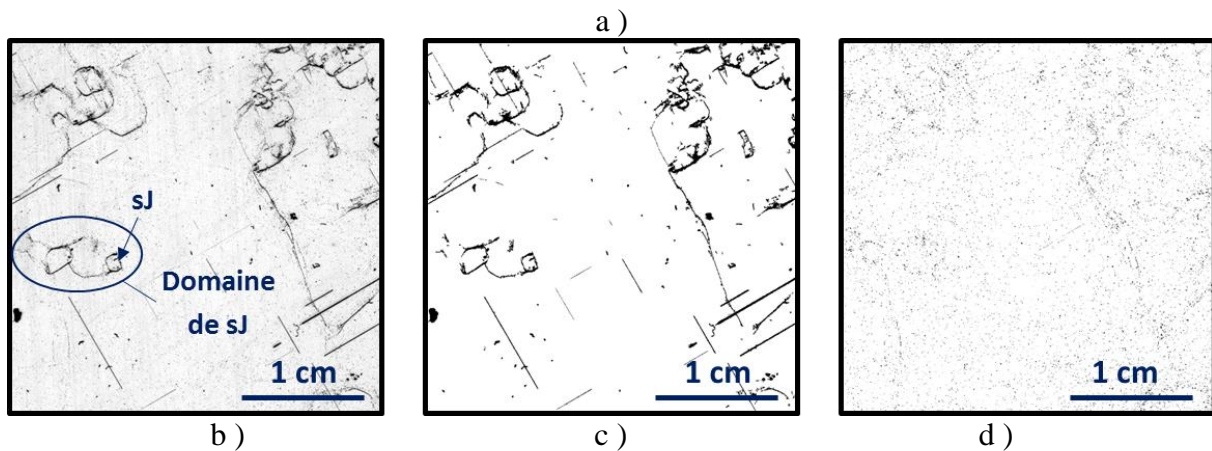
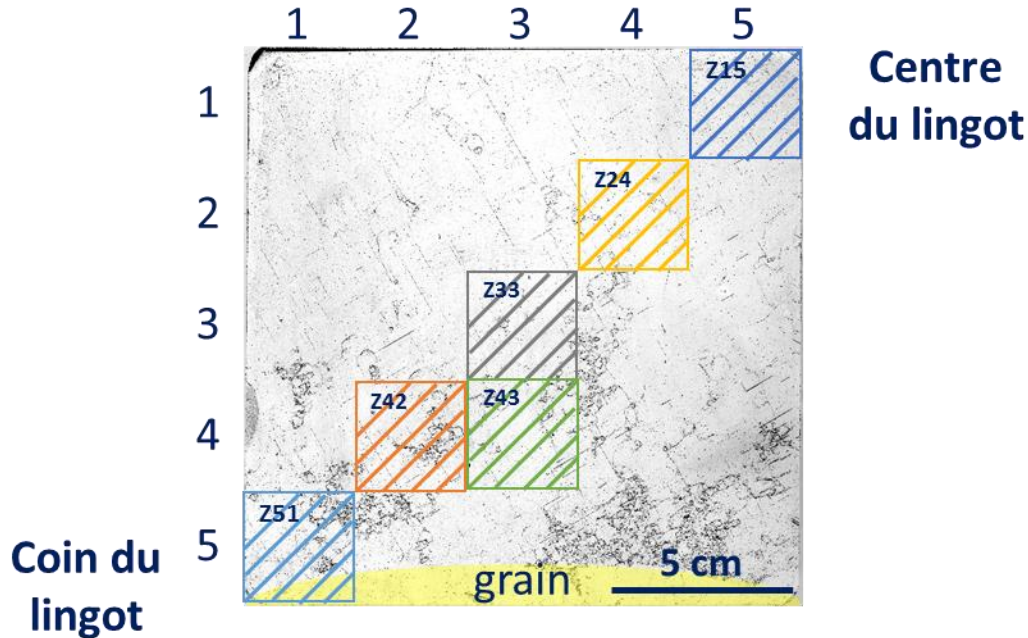


Figure 4. 7. Image scanner de la plaque $h = 110$ mm avec les différentes zones a), Image brute de la zone 43 b), Image de la zone 43 dans laquelle seuls les sous-joints sont repérés c) et Image de la zone 43 avec les dislocations isolées d). L'image d correspond à l'image c soustrait à l'image b.

Une fois que les sous-joints ont été identifiés par cette méthode, on peut mesurer à partir des images "sous-joints de grains" (du type de la Fig. 4.7c) une longueur de sous-joints. Pour cela, l'image est "squelettisée" avec la fonction "skeletonize", c'est-à-dire que l'épaisseur des lignes est réduite pour ne faire plus qu'un pixel ce qui donne une longueur de sous-joints par zone. Ce critère de longueur a été utilisé précédemment dans le domaine de la croissance de semi-conducteurs pour relier la courbure de l'interface à une augmentation de densité (Inoue and Komatsu, 1978; Kinoshita and Sugii, 1985).

En répétant ces étapes sur chaque plaque attaquée chimiquement, la longueur de sous-joints est obtenue pour les vingt-cinq zones à six hauteurs différentes.

Nous avons vu que la microstructure du lingot SUSI est fortement influencée par la distance aux bords (et à la hauteur dans le lingot). Plusieurs de ces zones, équidistantes par

rapport au bord ou au centre du lingot, ont donc des caractéristiques semblables. Nous avons donc choisi, pour simplifier la lecture de ces résultats, de ne représenter que les zones selon leur distance par rapport au centre du lingot. Ainsi les cinq zones faisant la diagonale centre-coin marquées 15, 24, 33, 42, 51 dans la Figure 4. 7 sont présentées en fonction de la distance de leur centre au centre du lingot ("r"). r varie donc de 2,2 à 19,7 cm (correspondant aux zones 1 à 5) pour une plaque $15,6 \times 15,6 \text{ cm}^2$.

IV.1.2.3. Evolution de la longueur de sous-joints

La Figure 4.8a résume les résultats obtenus pour la longueur des sous-joints en fonction de la hauteur du lingot. L'évolution de la longueur est similaire pour tous les rayons. En effet, la longueur augmente de deux ordres de grandeur pour une variation de la hauteur de 14 cm. Pour une hauteur donnée, les longueurs varient sur un ordre de grandeur sur un rayon variant de 17 cm. Le paramètre hauteur est donc plus important pour la multiplication des sous-joints. La zone centrale ($r = 2,2 \text{ cm}$) est une exception car la longueur stagne et même décroît à $h = 82 \text{ mm}$. A la hauteur 82 mm, les autres zones montrent une légère augmentation de longueur.

A titre de comparaison, la surface couverte par les sous-joints en PL est tracée sur un axe secondaire. Comme dit précédemment, la surface électriquement active visible par PL est reliée au rendement après le procédé cellule. La surface de sous-joints visibles par PL augmente avec la hauteur jusqu'à couvrir la surface des plaques. Un plateau est également observable à la hauteur 82 mm.

Les longueurs de sous-joints et la surface électriquement active sont difficilement comparables. Mais en considérant des sJ carrés d'une taille fixe ("a"), la longueur de sous-joints de grains (" L_{sJ} ") devient proportionnelle à la surface couverte par les sous-joints avec l'équation ci-dessous où S_{tot} correspond à la surface totale d'une zone et $\%_{couvert}$ au pourcentage de la surface couverte par des sJ :

$$L_{sJ} = \frac{2 \times S_{tot}}{a} \%_{couvert} \quad \text{Equ 4.1}$$

Pour une taille de sous-joints de $500 \mu\text{m}$ et une surface couverte à 10%, la longueur de sJ est de 384 mm. En considérant ces paramètres, la surface saturerait à une longueur de 3844 mm.

A la hauteur 82 mm, les 2 méthodes montrent des comportements différents : la surface électriquement active stagne (courbe PL) mais la longueur de sJ (Sirtl) augmente. Cela peut signifier deux choses : soit seule la partie non-électriquement active du domaine de sous-joints se multiplie, soit la structure du domaine de sous-joints se complexifie (se densifie).

La Figure 4.8b représente l'évolution de la longueur de sous joints en fonction du rayon à différentes hauteurs. La longueur est représentée en échelle linéaire. Pour les hauteurs 7 mm et 14 mm, la densité importante de dislocations (voir chapitre V) empêche une identification automatique des sous-joints par notre méthode. Mais dans le germe ($h = 7 \text{ mm}$) aucun sous-joints de grains n'est visible. La longueur de sous-joints est donc nulle. A la hauteur 14 mm, des sous-joints sont visibles à quelques emplacements. Cette représentation souligne la présence plus importante des sous-joints aux rayons supérieurs, c'est à dire proche des bords. L'augmentation de la longueur avec la hauteur y est aussi visible et elle est plus prononcée qu'avec le rayon. Au rayon 19,7 cm, la longueur de sous-joints augmente moins vite à partir de la hauteur 110 mm. Ceci est dû au décalage du grain $\langle 001 \rangle$ disposé en périphérie de la brique et noté « grain » sur le bas de la Figure 4.7 a. Ce grain presque sans dislocations et sans sous joints qui pénètre dans la

zone centrale, fait artificiellement baisser la longueur dans cette zone. Sans cette apparition, la longueur de sJ serait plus importante dans cette zone et aurait saturé aux alentours de 4000 mm.

De la hauteur $h = 50$ mm à la hauteur $h = 150$ mm environ, la représentation semi-logarithmique de la figure 4. 8b montre des courbes parallèles pour tous les rayons à l'exception des deux extrêmes ($r = 2.2$ cm) et ($r = 19.7$ cm) qui ne représentent à eux deux que $2/25^{\text{ème}}$ de la surface analysée. Cette représentation semi-log permet donc de définir une tendance d'accroissement exponentiel de la longueur de sous-joints L suivant la hauteur de lingot h :

$$L = L_i e^{ah} \quad \text{Equ 4.2}$$

où L_i est la longueur initiale de sous-joints projetée à $h = 0$ mm et a le paramètre que nous cherchons à estimer pour quantifier l'accroissement de la longueur en fonction des positions radiales. Les valeurs extrapolées de L_i et a sont fournies dans le tableau 1 pour une régression basée sur les données de la hauteur 47 mm à la hauteur 187 mm. La précision est faible sur a et L_i ; en changeant l'intervalle de la régression ([82 ; 152 mm]) la variation de a est de l'ordre de $0.5 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^{-1}$ et de 15 mm pour L_i . Pour le rayon 19,7 cm, la variation de L_i est plus importante à cause de sa valeur à la hauteur 110 mm qui donne une mauvaise régression ($r^2 = 0.7$).

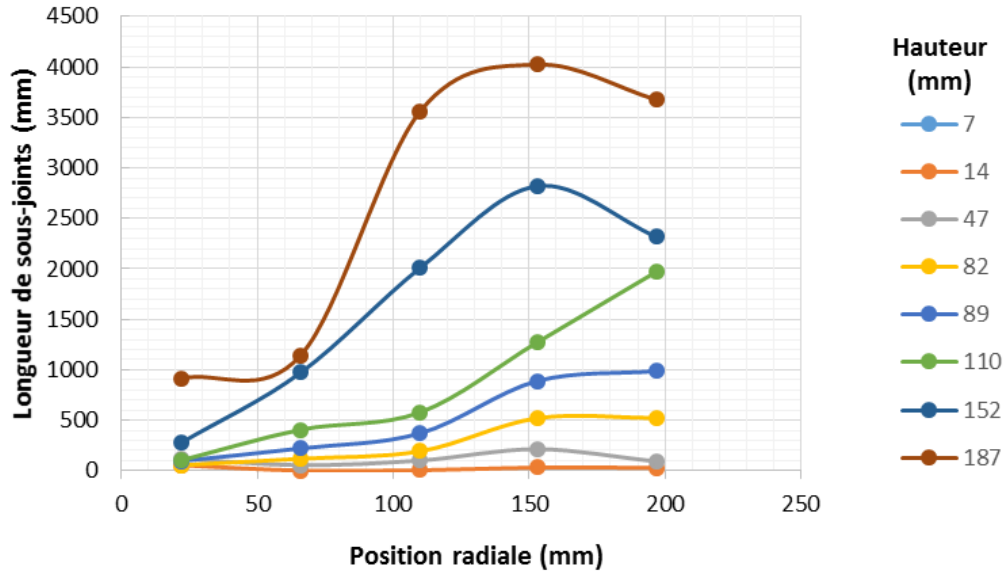
La longueur L_i est significativement plus élevée pour les faces latérales ($r = 15,6$ cm) et au coin du lingot ($r = 19,7$ cm) que pour les autres positions radiales. Ce résultat suggère donc d'évaluer le rapport entre cette longueur L_i et la qualité des germes aux différentes positions.

Lien possible entre a et la courbure d'interface :

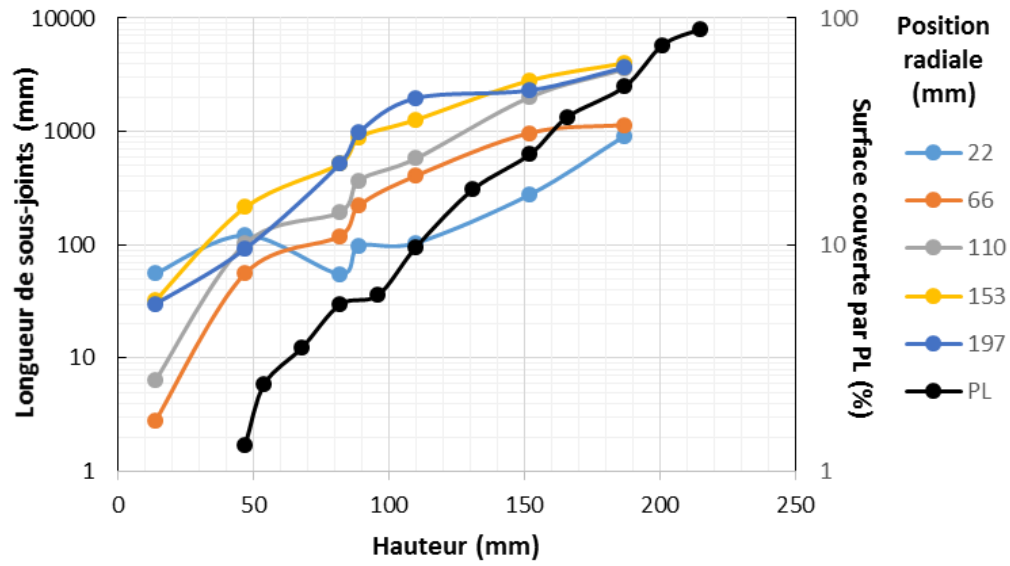
L'interface de croissance est convexe dans le four SUSI : on peut l'affirmer avec certitude pour l'interface germe/croissance (caractérisations variées sur tranches verticales) et pour la fin de solidification (mesures expérimentales par palpement mécanique de l'interface solide/liquide). Au centre du lingot, elle est presque plane puis s'incurve de plus en plus en s'approchant des bords. La courbure d'interface solide/liquide est maximale aux 4 coins du lingot. Si le taux de multiplication était directement lié à la courbure on s'attendrait à une multiplication plus importante pour les r élevés. A l'exception de la position centrale du lingot où a est minimal, cette correspondance n'est pas vérifiée.

Lien possible entre a et la contrainte thermomécanique :

Dans le chapitre III, pour le lingot GAIA 89, l'estimation des contraintes de VM en fonction du temps et des positions radiales nous a montré que la contrainte de VM augmente avec la hauteur solidifiée pour toutes les positions et que la contrainte est minimale au coin (malgré la courbure élevée) et maximale sur les faces latérales. Si l'on suppose une répartition similaire pour le lingot SUSI81, un lien direct entre contrainte pendant la solidification et multiplication des sous-joints résulterait en une valeur de a maximale aux faces latérales (inclus dans $r = 15,6$ cm), minimale au coin ($r = 19,7$ cm) et intermédiaire aux autres positions. Les valeurs obtenues pour a sont plutôt inverses de cette tendance avec une valeur maximale pour le cœur de la brique, loin des positions radiales des deux maxima de contraintes attendus qui sont le bord et le centre.



a)



b)

Figure 4. 8. Evolution de la longueur de sous-joints (échelle logarithmique) en fonction de la hauteur pour différents rayons a) et en fonction du rayon pour différentes hauteurs de lingot b). Le rayon est mesuré à partir du centre du lingot vers le coin extérieur, conformément à la Figure 4. 7a.

Tableau 4.1: Valeur de a et L_i en fonction de r (distance au centre du lingot) pour une extrapolation exponentielle de la hauteur de chaque courbe de la figure 4.8b).

r	(cm)	2,2	6,6	11,0	15,3	19,7
a	($\times 10^{-2} \text{ mm}^{-1}$)	1,7	2,3	2,6	2,08	2,4
L_i	(mm)	25	24	30	100	70

IV.1.3. Conclusion et discussion

Nous avons étudié la disposition des défauts de type sous-joints par imagerie de photoluminescence qui caractérise les défauts les plus électriquement recombinaisons et par attaque chimique qui révèle tous les défauts de type sous-joints/dislocations. Cela a permis de montrer que:

- Seule la partie dense qui correspond à la partie centrale des domaines de sous-joints est visible par photoluminescence sur plaque non passivée.
- La surface couverte par les domaines de sous-joints de grains augmente avec la hauteur d'un lingot.
- La longueur des sous-joints augmente également avec la hauteur, quelle que soit la position que l'on considère par rapport au centre, et ce de manière exponentielle.

Nous avons tenté de déterminer une relation entre taux d'accroissement exponentiel de la longueur de sous-joints et courbure d'interface d'une part, puis contrainte pendant la solidification d'autre part. Nos résultats ne confirment pas ces liens car, au premier ordre, le taux de multiplication (terme a de l'équation 3.1) ne dépend pas ou peu de la position radiale (figure 4.8a et tableau 4.1). Nous devons néanmoins pondérer cette affirmation pour le centre du lingot ($r = 22$ mm), représentant certes seulement $1/25^{\text{ème}}$ de la surface analysée et pour lequel le taux d'accroissement exponentiel est le plus faible, sans néanmoins pouvoir établir un lien de cause à effet.

On peut en déduire globalement que la longueur de sous-joints et la surface de sous grains en haut du lingot dépendent principalement de la longueur de sous-joints en bas du lingot et que l'augmentation de cette longueur ne dépend pas de sa position radiale dans le lingot. Nous tenterons de vérifier ce lien en étudiant les défauts dans le germe menant aux sous-joints observés.

Ces observations sont compatibles à la fois avec une origine de type croissance et une origine de type multiplication (et /ou réorganisation) des dislocations par contraintes thermomécaniques. L'augmentation de la quantité de sous-joints démontre l'impossibilité pour un défaut se propageant à l'interface solide/liquide de disparaître. Mais cette augmentation reste compatible avec une source de dislocations dues aux contraintes, car celles-ci augmentent avec la hauteur de lingot solide [Gao13;Gao16] (voir Chapitre III).

[Amaral De Oliveira16] montre que la vitesse de recombinaison des porteurs en surface des sous-joints de grains augmente avec la désorientation de ceux-ci, au moins dans la gamme de désorientation allant de $0,5^\circ$ à 2° . Or, nos observations ne permettent pas de comprendre par quel mécanisme un domaine de sous-joints et un sous-joint évoluent avec la hauteur. Nous allons maintenant nous y intéresser pour comprendre quelles variations des domaines de sous-joints mènent à une augmentation de leur longueur.

IV.2. Evolution d'un domaine de sous-joint avec la hauteur

Dans la partie précédente, les sous-joints de grains ont été étudiés à l'aide de données macroscopiques comme la longueur ou la surface couverte sur une tranche horizontale. Nous nous intéressons maintenant à l'évolution d'un domaine de sous-joints de grains avec la hauteur

pour observer comment se passe l'augmentation de sa surface (ou l'évolution de la longueur des sous-joints correspondants). Dans un premier temps, nous nous intéressons aux changements morphologiques d'un domaine de sous-joints de grains révélé par figures d'attaque. Ce même domaine de sous-joints a ensuite été étudié à l'ESRF en topographie de rayons X. Pour finir, nous avons mesuré la désorientation angulaire de quelques sous-joints par EBSD.

IV.2.1. Evolution d'un domaine de sous-joints de grains avec la hauteur.

IV.2.1.1. Evolution d'un domaine de sous-joints par analyse des figures d'attaque

Dans cette partie, nous nous intéressons à la façon dont les sous-joints se multiplient dans un domaine donné, et dont leur longueur augmente avec la hauteur du lingot. Pour faciliter la compréhension, nous avons sélectionné un domaine de sous-joints proche du centre du lingot où leur longueur est initialement plus faible ce qui permet une augmentation absolue plus faible malgré un taux d'accroissement similaire à celui des autres zones (zone 15 correspondant au carré n°1 dans la Figure 4. 7a). De plus, le fait d'être situé dans la partie centrale du lingot permet d'être sûr que l'interface solide liquide est plane et les contraintes calculées dans cette zone sont plus faibles que celles sur les faces.

L'évolution de l'aire et de la structure du domaine de sous-joints est observable Figure 4. 9. Ce domaine se forme à partir d'un alignement de dislocations visible dans la figure 4.9a au niveau du joint de grains (non visible). La longueur apparente de sous-joints augmente par deux processus. La surface couverte par le domaine augmente avec la hauteur et la structure se complexifie, c'est-à-dire que de nouveaux sous-grains apparaissent au niveau de sous-joints préexistants au fur et à mesure de la croissance. Le cas de la figure 4.9c est générique avec la présence de multiples sous grains successifs (bords gauche et droit du domaine dans le carré bleu). On notera que les sous-joints ne forment pas toujours un domaine fermé : dans ce cas il n'y a pas de sous-grain suivant notre définition.

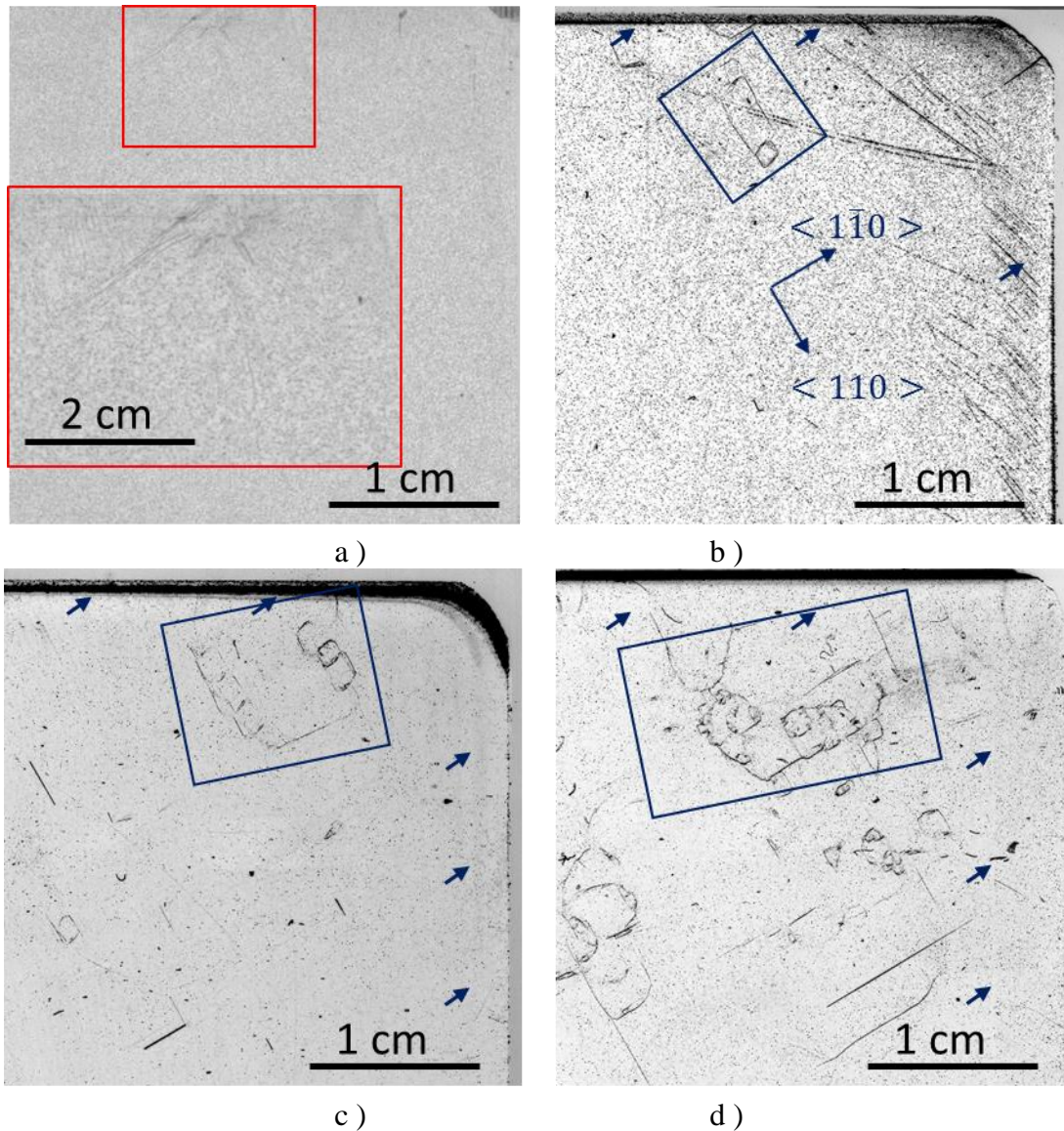


Figure 4. 9. Image scanner de la zone 15 de la brique A du lingot SUSI81 aux hauteurs : 14 mm a), 47 mm b), 82 mm c), et 152 mm d). L'encadré rouge bas est un agrandissement de la zone encadrée haute ; L'encadré bleu délimite un domaine de sous-joints suivi en fonction de la hauteur. Sur la droite et en haut des figures, les flèches bleues indiquent le joint de pavage qui se décale lors de la croissance.

La position du domaine de sous-joints reste stable au cours de la croissance avec un décalage de quelques millimètres seulement après une croissance d'une centaine de millimètres. Ce décalage semble dû ou associé au mouvement des joints de pavage droit et supérieur. Ces joints de pavage rentrent légèrement dans la brique A, ils ne sont pas visibles sur les images scannées des figures d'attaque.

IV.2.1.2. Evolution de la structure

Dans la partie précédente, nous avons vu que la morphologie du domaine de sous-joints encadré dans la Figure 4. 9 a évolué avec la hauteur. Pour mieux comprendre la structure de ces domaines, nous avons utilisé la topographie aux rayons X à l'ESRF (ligne BM05, information sur

la technique section II.5). Cela permet de caractériser des surfaces de l'ordre du cm^2 ($1 \times 4 \text{ cm}^2$) avec une résolution spatiale de $2 \mu\text{m}$. Deux plaques (bleues sur la Figure 4.3) sont prises à des hauteurs intermédiaires (68 mm et 117 mm) aux plaques attaquées chimiquement présenté dans les Figure 4.9b, c et d. Les échantillons sont découpés au fil diamant.

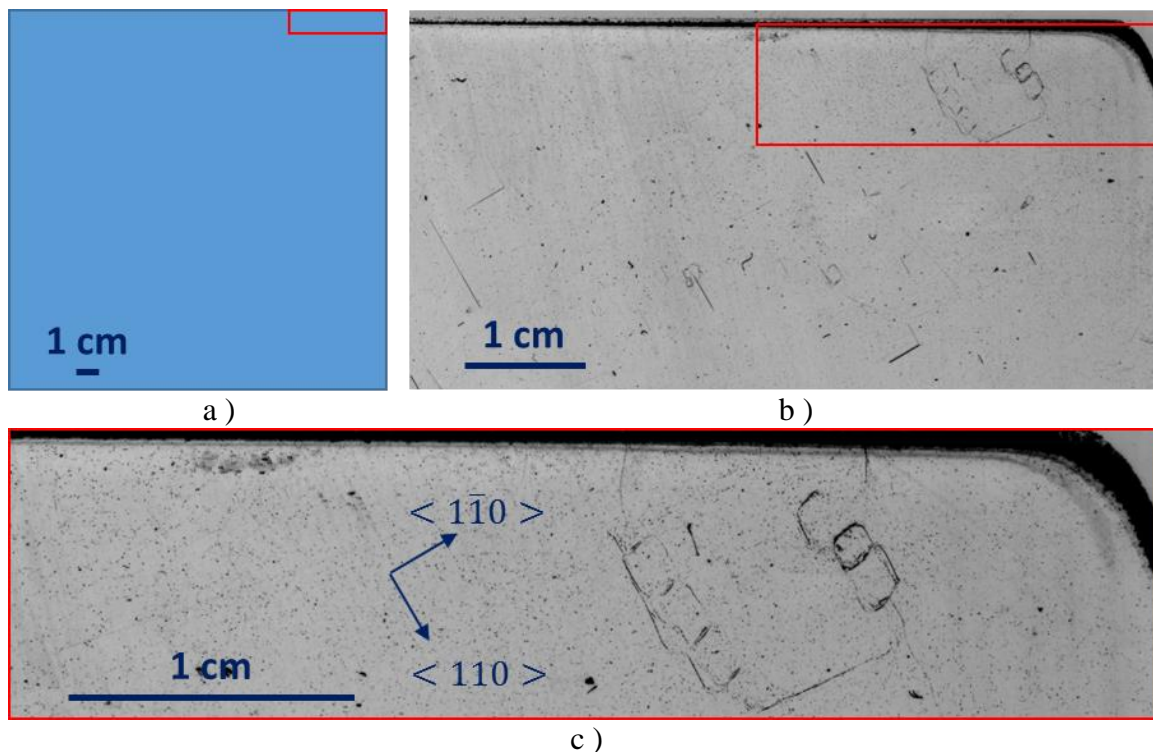


Figure 4. 10. Schéma de la découpe des échantillons pour l'observation à l'ESRF. Découpe sur la plaque complète a), détail de la découpe sur les zones 14 et 15 de la plaque à $h = 82 \text{ mm}$ b) et image scanner de la zone correspondante encore sur la hauteur de la figure 4.9c c)

Dans les 2 échantillons, les dislocations se regroupent selon 2 géométries: soit en cellules (voir section V.2.1), soit sous forme de lignes orientées selon les directions $\{110\}$ qui sont notées comme glissement sur la figure 4.11b. Les agglomérats linéaires sont visibles à gauche et l'organisation cellulaire sur la partie droite des 2 images de la Figure 4.11.

Sur la Figure 4. 11a, les sous-joints de grains (flèche bleue) sont repérables par leur bordure sombre due aux dislocations qui les composent. Les tâches de diffraction des sous-grains (repérés par 1, 2 et 3 sur la Figure 4.11a) ne sont pas superposées avec celles de la matrice, ce qui indique une désorientation très faible entre la matrice et les sous-grains ($< 10^{-4}$ degrés). Les sous-joints observés ont une densité trop faible, ou sont constitués de dipôles qui n'induisent pas de désorientation. L'échantillon est à une hauteur intermédiaire entre les figures 4.9b et c. Le domaine de sJ montre une structure similaire à celle sur la figure 4.9b avec trois sous-grains successifs.

Dans la Figure 4. 11b, comme vu avec l'évolution des figures d'attaques, le nombre de sous-grains a augmenté. De manière similaire à la figure 4.10c, on note un sous-grain central entouré par de multiples sous-grains. De plus, les taches de diffraction correspondant aux sous-grains présentent un léger décalage avec leur position dans la matrice observable par le contraste noir/blanc sur la figure 4.11b (Etoile rouge). La désorientation des sous-grains à cette hauteur

devient donc mesurable, alors qu'elle ne l'était pas à 68 mm dans la Figure 4.11a et atteint 13×10^{-3} degrés soit 8 min d'arc.

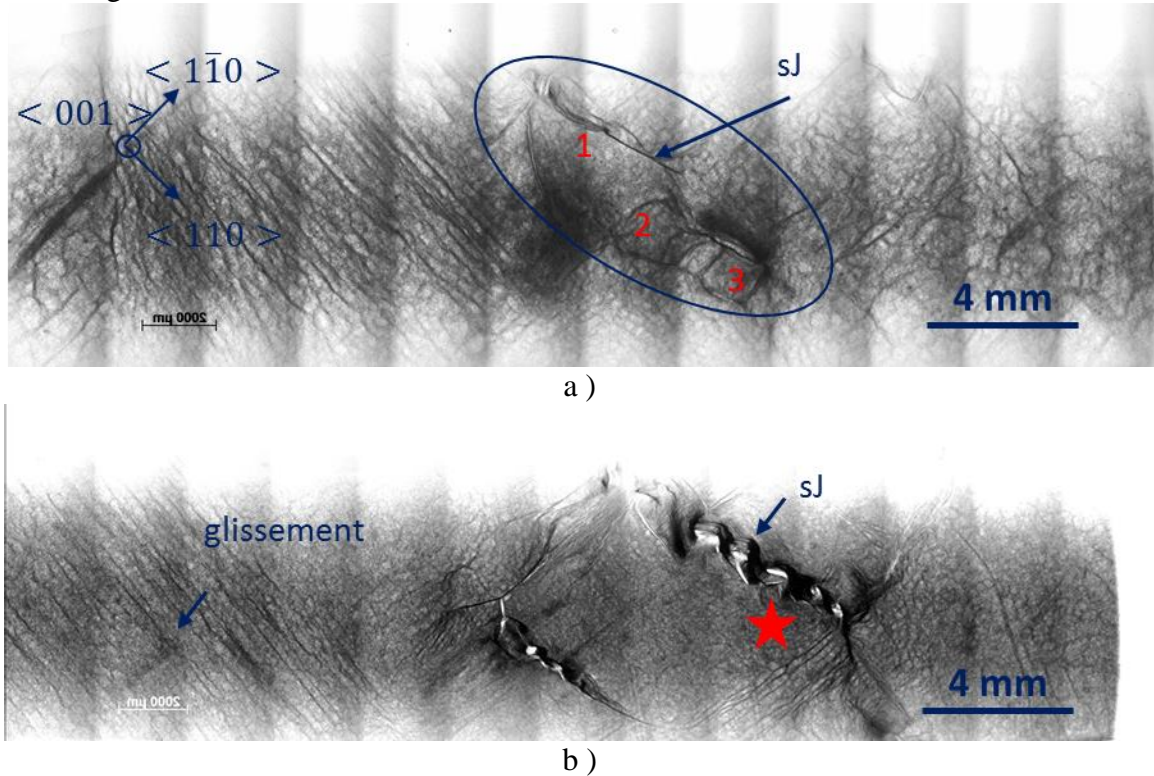


Figure 4. 11. Image de la diffraction $\langle 400 \rangle$ des films de topographie X aux 2 hauteurs 68 mm a) et 117 mm b).

On peut donc conclure que la désorientation dans les domaines de sous-joints augmente avec la hauteur du lingot. Cependant, la complexification du domaine de sous-joints rend difficile l'identification du mécanisme à la base de cette augmentation : est-ce la désorientation des sous-grains qui a augmenté de façon continue ou de nouveaux sous-grains plus désorientés qui sont apparus ?

IV.2.2. Evolution de l'orientation d'un sous-grain avec la hauteur

Dans la partie précédente, nous avons vu que les domaines de sous-joints se complexifient avec la hauteur et que la désorientation maximale observée dans le domaine augmente. Nous voulons maintenant savoir si les sous-joints plus désorientés sont de nouveaux sous-joints ou si ce sont les mêmes sous-joints qui se seraient désorientés.

IV.2.2.1. Préparation

Pour mesurer l'évolution de la désorientation dans un sous-grain, une découpe verticale est faite de telle manière à être perpendiculaire à une direction $\langle 110 \rangle$. Mais en raison d'une erreur, le plan de coupe est désorienté de 30° de l'orientation prévue (Figure 4.12a). A l'aide de la photoluminescence, une zone (en rouge sur la Figure 4. 12b) contenant plusieurs sous-grains est identifiée. Cette zone de dimension $2 \times 3.5 \text{ cm}^2$ est extraite de la brique, puis polie miroir (à la silice colloïdale). Ensuite, elle est à nouveau observée par PL (Figure 4.12c) pour cibler le sous-joint observé en EBSD dans le microscope électronique à balayage. Comme ce polissage se fait à

des vitesses différentes selon l'orientation des cristaux, il est possible d'observer deux sous-grains au microscope optique (Figure 4. 12d). Finalement, une cartographie EBSD de $12 \times 8 \text{ mm}^2$ est réalisée (Figure 4.13) ce qui permet de voir que les deux sous-grains visibles grâce à l'attaque chimique sont les plus désorientés.

Un trait est observable en bas de l'image de microscope optique (marqué par une étoile). L'EBSD permet de montrer qu'il s'agit d'une micromacle (type de défaut abordé dans le chapitre V).

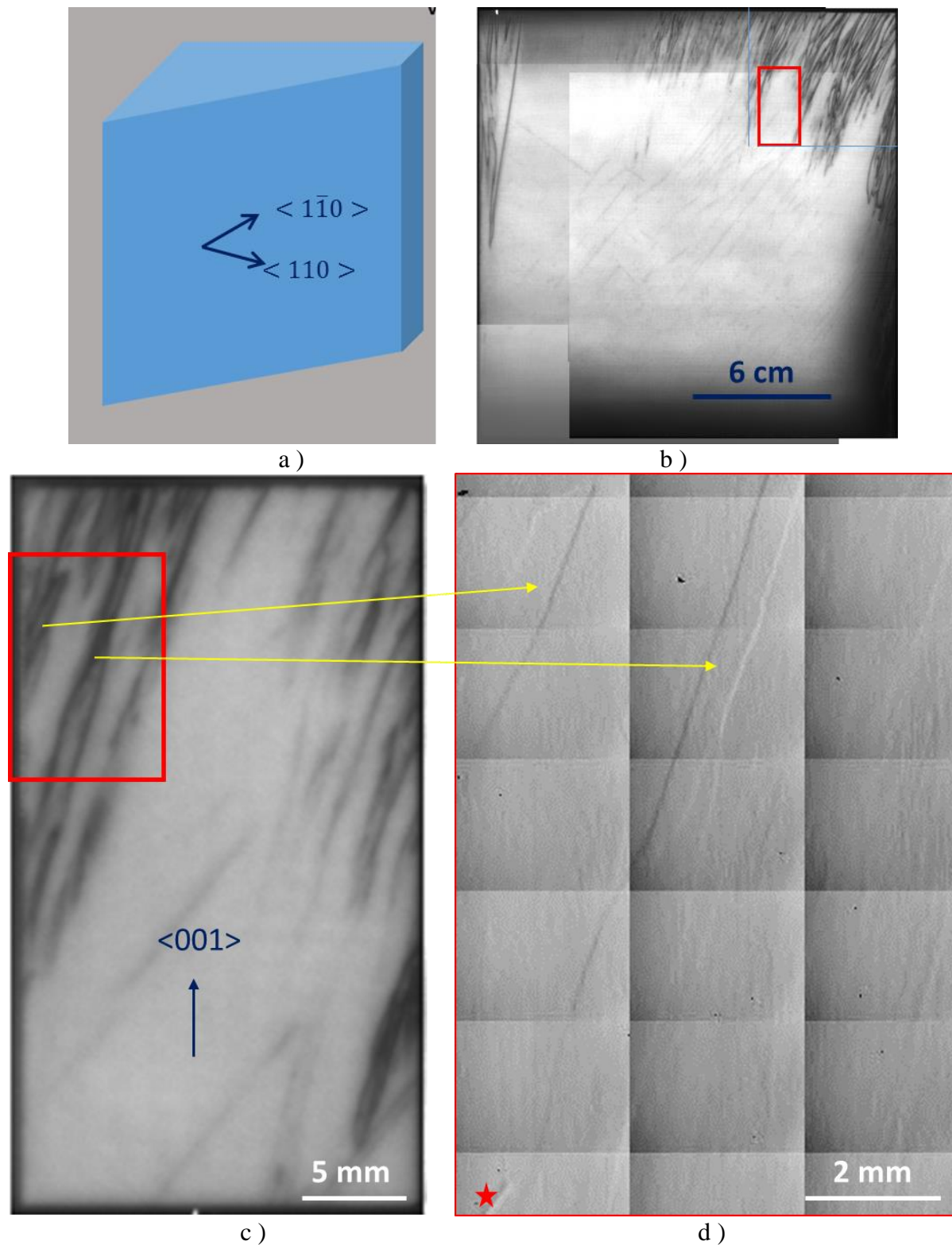


Figure 4. 12. Schéma de découpe de la brique SUSI 81 B avec les orientations cristallines a) et image PL de la surface b), Image agrandie de l'échantillon extrait en PL c) et image au microscope optique après polissage à la silice colloïdale de la zone prise pour l'EBSD. Les flèches jaunes indiquent les sous joints 4 et 6 repris sur la figure suivante (EBSD).

IV.2.2.2. Mesures de désorientations par EBSD

Une erreur de 30° a été réalisée lors de la découpe (schéma Figure 4.12a), l'axe perpendiculaire au plan d'observation n'est donc pas de la famille $\{110\}$. Néanmoins, les désorientations sont quand même utilisables.

La Figure 4. 13 montre la même zone que la figure 4.12d avec les désorientations par rapport à une zone de référence, marquée d'un rond rouge. Sept sous-grains distincts sont observables sur cette figure. La transition entre chaque sous-grain est nette, ce qui démontre qu'à cette échelle, les sous-joints ont une très faible épaisseur. La désorientation dans la zone étudiée s'étend sur 3 degrés. De plus, la désorientation dans chaque sous-grain n'est pas constante, mais change avec la hauteur. La rotation relative des sous-joints se fait autour de la direction $\langle 001 \rangle$. Il est important de remarquer que la désorientation ne varie pas dans le même sens pour chaque sous grain. Les grains 2, 3, 4, 6 augmentent en désorientation. Celle des sous-grains 1 et 7 diminuent et la désorientation du sous-grain 5 diminue puis augmente.

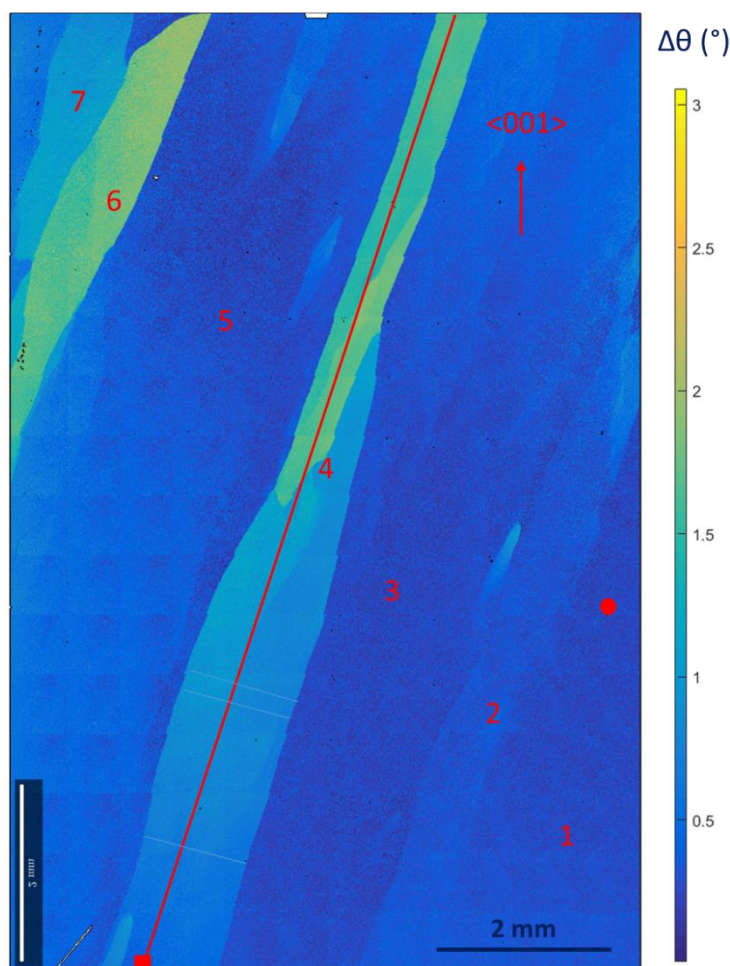


Figure 4. 13. Carte de la désorientation du domaine de sous-joints. La désorientation est tracée par rapport au rond rouge dans le sous-grain 1.

En se concentrant sur un unique sJ, la désorientation augmente de manière continue pour le sous-joint 4 (Figure 4.14). Cette figure présente une augmentation continue ($0,12^\circ.\text{cm}^{-1}$) et une augmentation abrupte de $0,4^\circ$. La désorientation abrupte correspond à un sJ « parasite », situé

juste au-dessus du numéro 4, que la géométrie 3D amène temporairement à la surface de l'échantillon.

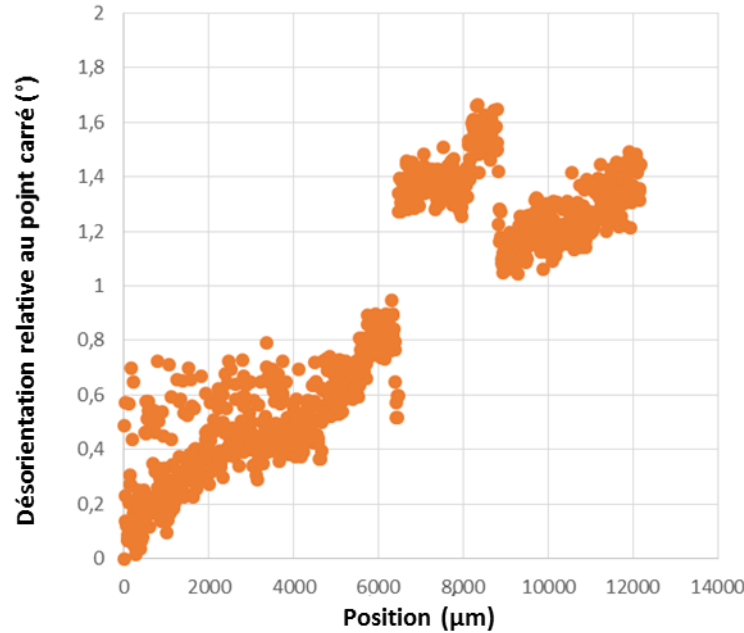


Figure 4. 14. Désorientation le long de la ligne rouge Figure 4.13 par rapport au carré à sa base.

La section apparente du sJ 4 dans la figure 4.13 varie fortement au croisement avec le sJ parasite mais reste stable avant et après (variation inférieure à 50 μm). Par contre, l'évolution de la désorientation avec la hauteur reste stable. On n'observe donc pas de lien apparent entre variation de section et désorientation d'un domaine.

Une information complémentaire fournie par ces mesures concerne la relation entre désorientation et détection par contraste sur les images par photoluminescence. Le grain 4 de la figure 4.13 est désorienté d'environ $0,4^\circ$ en bas de l'image (carré rouge) par rapport à la matrice (rond rouge) et est visible par photoluminescence sur plaque non passivée sur toute la section analysée en EBSD.

IV.2.2.3. Conclusion

La désorientation des sous-grains varie avec la hauteur. Etant donné que les sous-joints sont des frontières très nettes, on peut donc supposer que seule change la densité des dislocations qui les composent (distance inter-dislocation, voir Chapitre I). Par contre, selon les sous-joints, nous avons observé dans la Figure 4. 13 que la désorientation fluctue avec la hauteur. Même si la désorientation de certains sous-grains diminue localement, la tendance générale est une augmentation. Cela signifie que la densité de dislocations dans les sous-joints peut varier. Ce changement d'orientation ne s'accompagne pas de changement de section apparente pour les sous-joints étudiés. A une échelle plus grande, nous verrons que la tendance est cependant clairement à une augmentation de la désorientation (partie discussion).

Dans un même domaine de sous-grains, plusieurs mécanismes concurrents peuvent donc se produire : annihilation de dislocations dans certains sous-joints et multiplication dans d'autres.

De plus, les désorientations entre deux sous-grains juxtaposés peuvent augmenter en même temps. Ces deux grains ont une désorientation différente par rapport à la matrice tout en ayant une frontière commune. La variation de la densité de dislocations dans chaque sous-joint (ou partie des sous-joints) serait intéressante à suivre.

IV.2.3. Conclusion intermédiaire

Les domaines de sous-joints ne sont pas une entité stable avec la hauteur. En effet, les domaines de sous-joints de grains se complexifient avec la hauteur par l'augmentation du nombre de sous-grains. De plus, la désorientation maximale dans un domaine de sous-joints augmente avec la hauteur de lingot. Enfin, la désorientation d'un sous-joint varie avec la hauteur.

IV.3. Identification de la microstructure des sous-joints

La caractérisation de la structure de dislocations des sous-joints reste importante car peu de groupes en ont observées à une échelle fine dans le mc-Si ou le ML-Si. Comme les lames MET représentent un volume très faible de matière, il est nécessaire de multiplier ces observations pour dégager des tendances claires en termes de microstructures. L'identification des dislocations individuelles peut se faire par attaque chimique [Gilman58;Hino00] ce qui limite l'identification aux dislocations émergentes et suffisamment espacées, ou par RX [Kallinger11], mais la technique la plus systématique est la MET qui permet à la fois d'analyser des intrications complexes et d'identifier le vecteur de Burgers de chacune des lignes [Williams08].

La procédure suivante est utilisée : dans la brique SUSI 81D coupée en wafer, un sJ a été observé à différentes hauteurs à l'ESRF par [Amaral De Oliveira16] sur des échantillons ($3 \times 3 \text{ cm}^2$) dans un sous-joint identifié par PL (électriquement actif). L'échantillon est ensuite attaqué chimiquement par solution Wright après polissage mécanique pour révéler les dislocations. Ces figures d'attaque sont observées par microscope électronique à balayage et servent à repérer les sous-joints. A ce moment-là, des échantillons MET peuvent être prélevés par FIB comme présenté dans le chapitre II pour observation au microscope électronique en transmission.

IV.3.1. Structure des figures d'attaques Wright

Le sous-joint sélectionné est visible sur la figure 4.15a). Ce sous-joint est circulaire avec la partie gauche alignée dans les directions $\langle 110 \rangle$. La première information donnée est que les figures d'attaque sont parfaitement alignées ce qui confirme que les sous-joints sont atomiquement abrupts (d'où la transition nette entre sous grains observée Fig. 4.13) et qu'ils sont constitués de dislocations individuelles. Les Figure 4. 15b & c, qui sont des agrandissements de portions du sous-joint de la figure 4.12a montrent que le sous-joint semble composé de plusieurs types de dislocations puisque au moins deux tailles peuvent être identifiées. Les petites figures d'attaque ($\approx 100 \text{ nm}$) et les grandes ($\approx 250 \text{ nm}$) seront nommés 1 et 2, respectivement. Dans un même sous-joint, l'espacement des grosses figures d'attaque est variable entre $1 \mu\text{m}$ et une centaine de nanomètres, alors que l'espacement entre les petites figures d'attaque est régulier et d'environ 90 nm . On peut donc supposer que les sous-joints sont composés de deux types de dislocations: les premières, majoritaires, seraient responsables de la désorientation principale du

joint (1), et les secondes, moins nombreuses (2), introduiraient une désorientation plus faible dans une autre orientation.

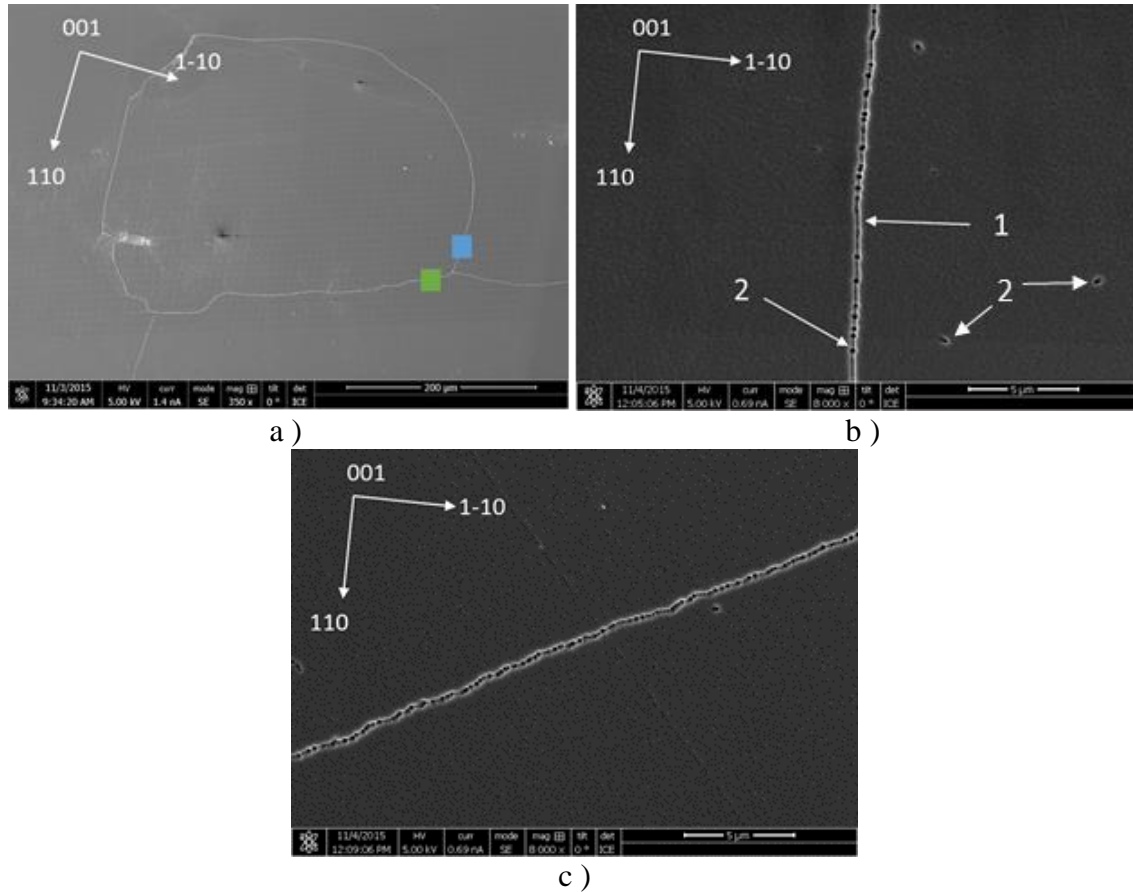


Figure 4. 15. Figure d'attaque d'un sous-joint de grains (a) et agrandissement des figures d'attaque correspondant aux carrés bleu et vert. b) et c). On peut noter deux tailles distinctes pour les figures d'attaque notée 1 et 2.

Un autre résultat intéressant réside dans le fait que chaque déviation du mur de dislocations des directions $\langle 110 \rangle$ est associée à une grosse figure d'attaque. En effet, le mur de dislocations visible dans la figure 4.15b et sur la Figure 4. 16 dévie légèrement de la direction $\langle 110 \rangle$. De plus les petites figures sont alignées dans les directions $\langle 110 \rangle$ et les figures d'attaque qui ne sont pas dans le mur sont de grandes tailles. On peut donc faire l'hypothèse que les dislocations 2 (grosses figures d'attaque) proviennent de dislocations mobiles initialement hors du sous-joint et qui s'y incorporent, peut-être par glissement.

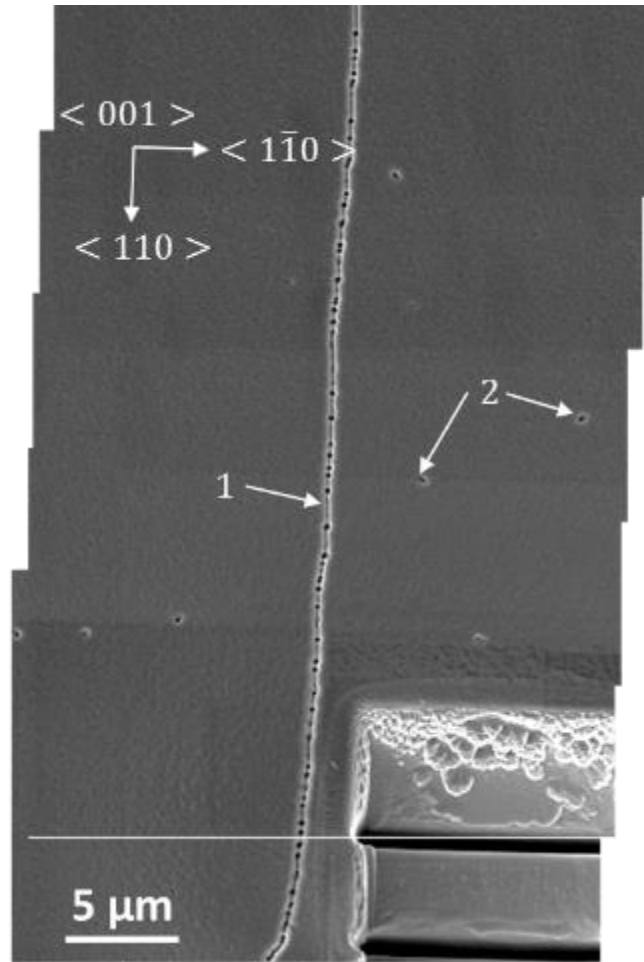


Figure 4. 16. Image MEB de la zone en bleu de la figure 4.15a.

Il est donc probable que les murs de sous-joints de grains soient initialement alignés dans les directions $\langle 110 \rangle$, mais que des dislocations extérieures aux joints perturbent leur organisation.

Pour compléter les informations sur les dislocations observées par voie chimique, il faut trouver un lien entre les figures d'attaque et la nature des dislocations qui composent le sous-joint de grains.

IV.3.2. Identification des dislocations des sous-joints par MET

IV.3.2.1. Identification

Plusieurs lames sont extraites par FIB pour observer la structure des dislocations de sous-joint. Tous ont une structure de dislocations similaire. La Figure 4. 17 présente des images MET d'un même sous-joint produites sous différentes directions d'observation. En inclinant la lame par rapport au faisceau d'électrons incident, on la place sous des conditions de diffraction différentes (caractérisées par un vecteur de diffraction \vec{g}). Pour un \vec{g} donné, les dislocations ayant le même vecteur de Burgers \vec{b} peuvent être visibles ou invisibles. Dans ce second cas, on se trouve dans une condition où $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$, c'est à dire que le vecteur de Burgers est perpendiculaire

au vecteur de diffraction (c'est à dire aux plans cristallographiques qui diffractent). Avec deux conditions d'extinction (dislocations non visible) $\vec{g}_1 \cdot \vec{b} = 0$; $\vec{g}_2 \cdot \vec{b} = 0$, on connaît la direction du vecteur \vec{b} .

Nous avons identifié trois familles de dislocations dans les lames préparées, que nous avons notées d1, d2, d3. La famille d1 est la plus dense et est alignée dans la direction de croissance [001]. La famille d2 présente des sections alignées avec la direction de croissance et des sections alignées selon des directions de type $\langle 110 \rangle$ qui correspondent à l'intersection de plans de glissement {111} avec le plan d'habitat du joint (qui correspond dans le cas de la figure 4.17, au plan de la lame MET). Cette intersection est sans doute la trace d'un glissement sur le plan (111). Enfin, la famille d3 est exclusivement alignée sur cette trace des plans (111).

La densité de la famille d1 correspond aux figures d'attaque 1 (séparation d'environ 91 nm). Ces dislocations sont invisibles selon deux des conditions de la figure 4. 17 ($\vec{g} = 004$, Fig. 4.12a, $\vec{g} = 113$, Fig. 4.12b). Leur vecteur de Burger est donc parallèle à la direction [-110]. Nous n'avons pas mesuré leur amplitude (ce qui aurait nécessité de la diffraction convergente), mais en se basant sur les vecteurs de Burgers classiques du silicium, nous avons considéré que son vecteur de Burgers était très probablement $a/2$ [-110]. Les dislocations d1, alignées selon [001] sont donc de caractère coin.

De façon similaire, nous avons appliqué des conditions d'extinction aux deux autres familles de dislocations afin de déterminer leurs vecteurs de Burgers. Les informations sur chaque famille de dislocations sont résumées dans la Tableau 4.2.

Tableau 4.2. Tableau des vecteurs de Burgers et de la ligne des trois familles de dislocations observées en MET

Famille	Vecteur de Burgers	Ligne
d1	$\frac{a}{2} [1\bar{1}0]$	[001]
d2	$\frac{a}{2} [101]$	[001] & $[\bar{1}\bar{1}1]$ & [111]
d3	$\frac{a}{2} [0\bar{1}1]$	[111]

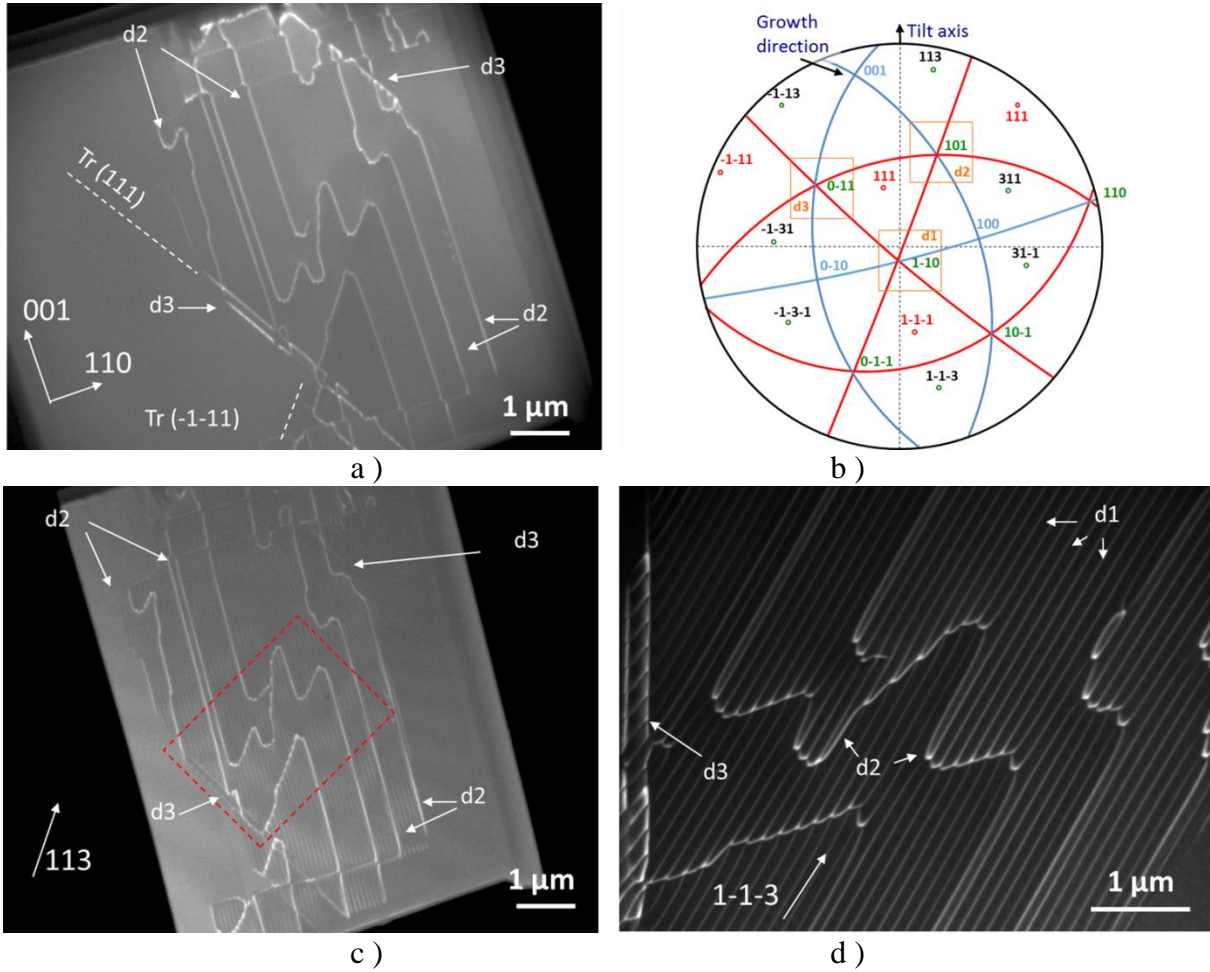


Figure 4. 17. Ensemble d'images MET prises sur une lame FIB extraite dans l'échantillon précédemment observé au MEB montrant les différentes dislocations trouvées dans le sous-joint. Image en champ sombre [004] : la famille d1 est éteinte a), projection stéréographique de la lame MET observée b). Image en champ sombre [113] : les dislocations d3 sont éteintes c). Grandissement du carré de l'image c) en champ sombre [1-1-3] d)

La désorientation d'un sous-joint de grains donné est provoquée par l'ensemble des dislocations qui le compose. Dans notre cas, les dislocations d1 sont majoritaires, la désorientation est donc principalement due à ces dislocations. La désorientation θ peut être calculée avec la formule ci-dessous (chapitre I) à partir du vecteur de Burgers des dislocations ($b = 0.384$ nm) et de la distance entre les dislocations (d) :

$$\sin \theta \approx \theta = \frac{b}{d} \quad \text{Equ 4.2}$$

L'espacement des dislocations (d) étant de 91 nm, la désorientation provoquée par ces dislocations est de 0.24° . Les dislocations sont de type coin et alignées dans la direction [001], le sous-joint est de flexion et la rotation induite est autour de l'axe [001]. De plus, la ligne des dislocations n'appartient pas à un des plans de glissement. Elles ne sont donc pas glissiles.

De plus, un lien direct est fait entre ces dislocations coins d1 et les petites figures d'attaque 1. Or l'espacement des dislocations dépend de la désorientation du sous-joint. Une

attaque chimique Wright [Jenkins77] de 2 min qui mène à des petites figures d'attaque de 90 nm de diamètre permet par une observation MEB de connaître la désorientation des sous-joints si elle est inférieure à 0.5° (limite associée à la non juxtaposition des figures d'attaques).

IV.3.2.2. Discussion sur l'origine des dislocations d1 du sous-joint

Dans un premier temps, la ligne des dislocations denses d1 est [001]. Ces dislocations sont similaires aux dislocations observées par [Bauer16] qui les identifie comme des dislocations de Lomer. Il existe 2 possibilités pour former des dislocations avec cette ligne : par glissement de dislocations $\frac{1}{2}[110]$ sur les plans {001} ou par croissance par épitaxie d'une dislocation $\frac{1}{2}[110]$ à l'interface solide liquide. La première possibilité est peu probable voire impossible pour des dislocations de longueur centimétrique [Bourret82]. De plus, [Pfann55;Vogel53] ont observé des alignements de dislocations dans des cristaux de germanium réalisés à partir d'une croissance sur germe [001]. Ils décrivent ces sous-joints comme des alignements de dislocations $b=a/2\langle 110 \rangle$ de caractère coin alignées selon les directions [001] partant du germe. Nos sJ sont donc bien des défauts qui se propagent à l'interface solide liquide par épitaxie.

Une propagation à l'interface solide liquide ne nous informe pas sur l'origine, [Pfann55;Vogel53] mais indique que les dislocations peuvent avoir pour origine le germe.

[Oriwo17] observe dans le Si multicristallin des sous-joints dont la gamme de désorientation ($0,03^\circ$ à $0,62^\circ$) est compatible avec celle calculée dans notre cas ($0,24^\circ$). Il attribue l'origine des sJ à une germination sur les joints de grains qui se propagent à l'interface solide liquide. Dans le cas du monolike, avant l'apparition de grains parasites (par maclage ou par germination), les joints de pavage sont les seuls joints se propageant dans la brique et ceux-ci se propagent presque verticalement. L'origine proposée par les joints de grains suppose une inclinaison de celui-ci par rapport à la surface, elle n'est donc pas possible dans notre lingot.

[Amaral De Oliveira16] propose une génération des sJ par polygonisation des dislocations proche de l'interface solide liquide. Cependant, un tel mécanisme ne forme pas des dislocations verticales comme observées dans nos résultats à moins qu'il ne se produise à l'interface solide liquide permettant aux dislocations de se relier à celle-ci. Il n'est pas possible d'exclure ce phénomène, mais l'augmentation de la surface couverte passe principalement par l'étalement des domaines existants dans les plaques.

Une autre possibilité est une génération par des précipités [Zhang15]. Cette génération est possible dans nos lingots et peut conduire à des dislocations d1 si le précipité se forme dans le liquide et génère le sJ à son intégration. Notre étude en PL des plaques de GAIA 89 (partie IV.1.1.2) ne révèle pas de multiplication des défauts au-dessus d'un nuage de précipités par rapport à la partie située en-dessous. Donc, soit certains précipités n'ont pas d'impact, soit ils forment des sJ non visibles par imagerie PL.

IV.3.3. Conclusion

L'étude par microscopie électronique montre que les sous-joints sont composés de trois types de dislocations. Les dislocations majoritaires générant une rotation autour de l'axe [001] sont des dislocations coins parallèles à la direction [001] et alignées dans les directions $\langle 110 \rangle$. Elles forment des petites figures d'attaque. Ces dislocations se propagent à l'interface solide liquide pendant la croissance cristalline.

Les 2 autres types de dislocations forment de grandes figures d'attaque et semblent liées aux dislocations hors du sous-joint qui font les mêmes figures d'attaque. De plus, les dislocations d_2 dévient le sous-joint des directions $\langle 110 \rangle$. Ce point sera discuté dans la partie IV.5.

IV.4. Identification de défauts présents dans le germe menant à la formation de sous-joints et processus de multiplication

Nous avons vu dans la partie IV.1.2.3 que la longueur de sous-joints dans le germe est nulle. Dans la partie précédente, les sous-joints sont identifiés comme se propageant à l'interface. Dans cette partie, nous nous intéressons aux défauts présents dans le germe sous certains sous-joints de grains ainsi qu'à la manière avec laquelle des sous-joints peuvent apparaître sans provenir d'un défaut présent sous l'interface solide liquide.

Défauts présents dans le germe :

Pour cela, nous prenons les sous-joints visibles sur l'image scanner de la plaque $h = 47$ mm pour retrouver un défaut (hors bruit de fond de dislocations) leur correspondant dans les plaques sans sous-joints aux hauteurs 7 et 14 mm. Sur la figure 4.18, seule une partie des sous-joints visibles à la hauteur 47 mm est visible dans les deux plaques de hauteurs inférieures. Par contre avec un raisonnement inverse, pour chaque zone se démarquant à la hauteur 7 mm des défauts de types sous-joints sont formés aux hauteurs supérieures.

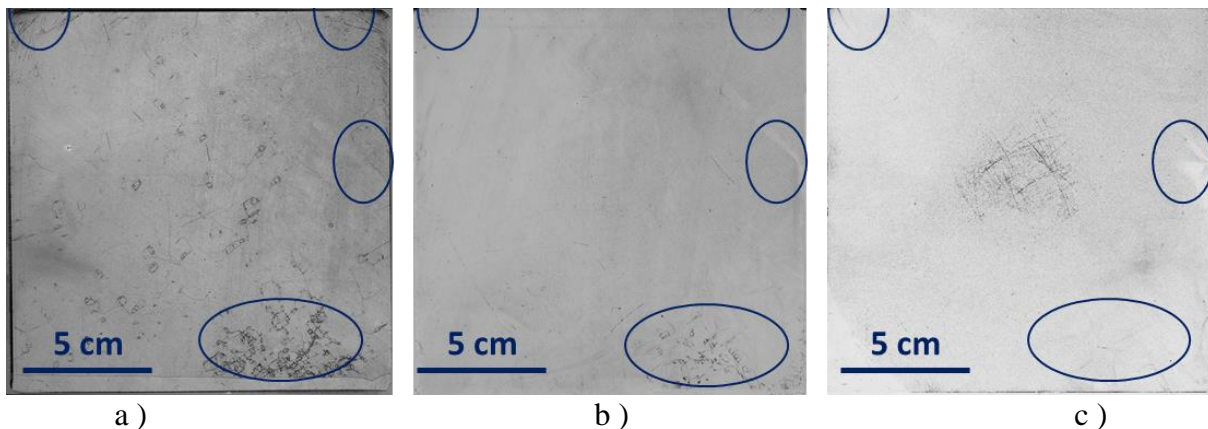


Figure 4. 18. Images scanner des plaques attaquées chimiquement par Sirtl à 3 hauteurs : 47 mm a), 14 mm b) et 7 mm c).

Deux types défauts différents mènent à ces sous-joints. Le premier est un alignement de dislocations avec une densité importante ($> 10^5 \text{ cm}^{-2}$) comme dans les demi-cercles supérieur gauche et inférieur droit. Le second est une zone avec moins de figures d'attaques. Le processus pour former un sous-joint à partir du premier défaut est une reprise par épitaxie. Par contre, pour le deuxième type, de plus amples investigations sont nécessaires.

De plus, tous les domaines visibles Figure 4.18a n'ont pas un regroupement de défauts identifié dans les plaques inférieures. Cependant, une étude de ces plaques avec des figures

d'attaque plus petites permettrait sûrement l'identification de tels regroupements dans la majorité des cas.

La source des sous-joints en bord de germe semble directement liée à l'indentation latérale d'un germe. Des dislocations sont alors émises dans les plans de glissement depuis le point d'indentation et vont former les prémisses des sous-joints.

Multiplication des sous joints de grains :

Nous avons vu dans les sections précédentes que les domaines de sous-joints se complexifient avec l'apparition de nouveaux sous-joints. Dans les figures 4.19a et b, un même domaine de sous-joints est observé à 2 hauteurs espacées de 7 mm ($h = 82$ mm et 89 mm). Le sous-grain initial se déforme et un nouveau sous-joint y apparaît. Cette observation est répétable dans de nombreux sous-joints, mais la distance entre les deux surfaces étudiées ne permet pas d'identifier ce processus.

Ce processus a été observé dans un autre échantillon provenant d'un lingot monolike fabriqué dans un four identique au four SUSI. Cet échantillon a une épaisseur de $300\text{ }\mu\text{m}$ et a été poli sur les deux faces avant d'être attaqué chimiquement (Wright).

Les figures 4.19c et d montrent un sous-grain observé sur les deux faces de cet échantillon. La figure c correspond à la partie basse (hauteur inférieure), trois groupements de dislocations sont visibles à l'intérieur du sous-grain. Les dislocations se réorganisent pour former des parois de sJ visibles à la surface supérieure de l'échantillon (Figure 4.19d). Un agrandissement de ce processus est visible figures 4.19e et f pour le regroupement 1.

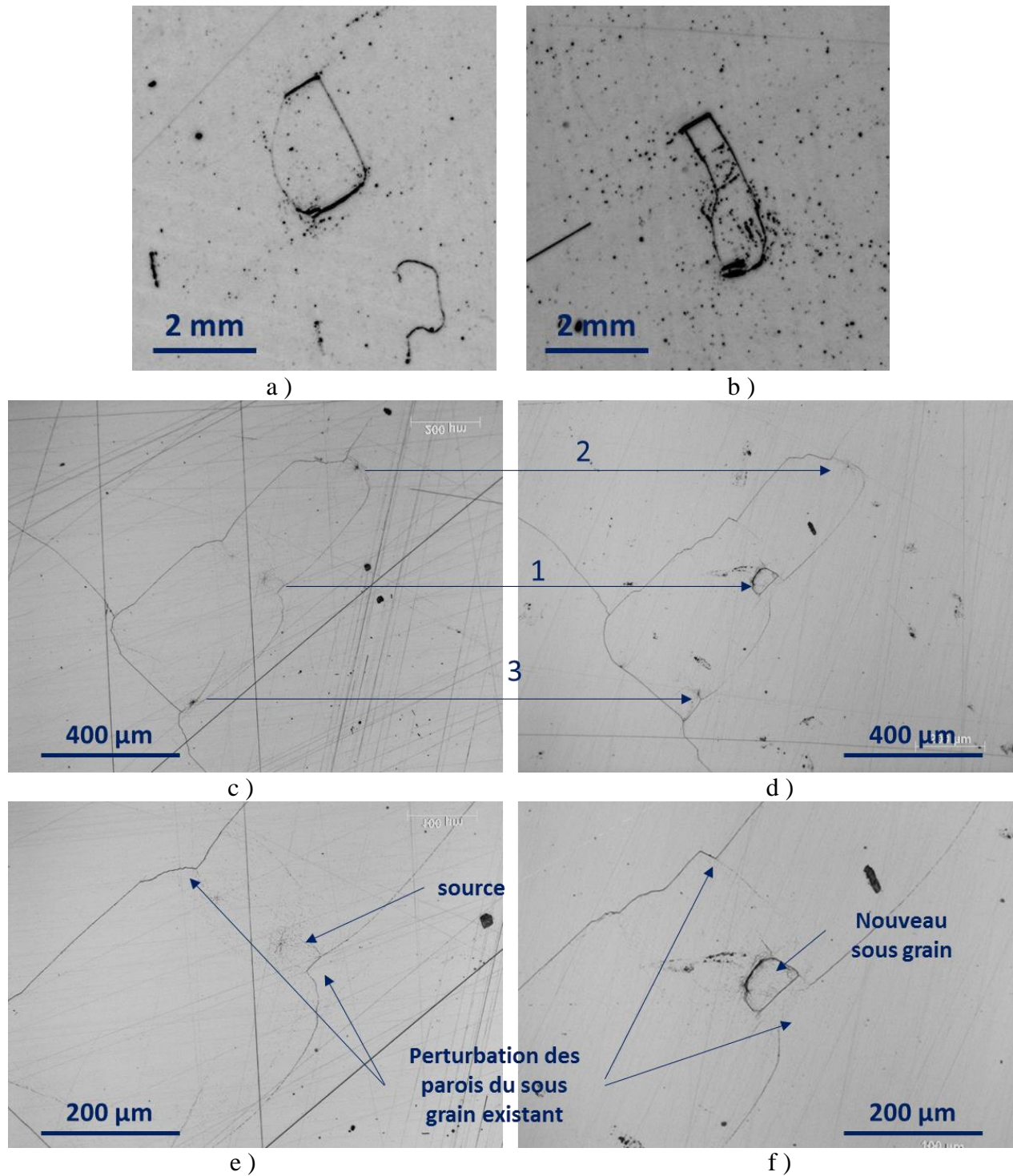


Figure 4. 19. Image scanner d'un même défaut aux hauteurs 82 mm a) et 89 mm b) ; Image au microscope optique de figure d'attaque sur les 2 faces de l'échantillon après attaque chimique Wright. Image d'un sous grain face inférieure c) supérieure d) et agrandissement sur la zone 1 inférieure e) et supérieure f)

L'identification des défauts dans le germe et d'un procédé de multiplication des sous-joints permet de conclure que les prémisses des sous-joints les plus importants sont déjà présents

dans le germe sous la forme d'alignements de dislocations très denses. De plus, la multiplication des sous-joints se produit par l'apparition de sous-joints à l'intérieur des sous-grains déjà formés.

IV.5. Effet de la contrainte et de la température sur la structure du sous joints

Dans la partie précédente, nous avons montré que les sous-joints se propagent à l'interface solide-liquide. Nous voulons maintenant savoir si cette structure est thermiquement stable et si des gradients de contrainte ou des contraintes internes (interactions dislocation-dislocation) seraient suffisants pour rendre mobiles certaines dislocations.

IV.5.1. Effet de la température

Pour essayer d'établir que les dislocations d3 pouvaient provenir de plans de glissements, plusieurs lames FIB ont été extraites pour être chauffées à haute température ($> 900^{\circ}\text{C}$). En effet, si les dislocations d3 ont été figées sous contrainte pendant le refroidissement, les dislocations du sous-joint peuvent exercer une force de répulsion. En montant à haute température, une fois les systèmes de glissement réactivés, les dislocations d3 pourraient potentiellement sortir par les surfaces libres de la lame FIB.

Pour permettre cette montée en température, les lames ont été collées sur des grilles Omniprobe en molybdène avec du platine ou du tungstène. Ensuite elles sont insérées sur un porte-objet chauffant pour le MET

La Figure 4. 20a montre que la structure du sous-joint est similaire à celle observée dans la partie précédente. La majorité des dislocations est alignée dans la direction de croissance [001] (d1) avec certaines dislocations montrant un contraste différent (d2). Enfin, certaines dislocations sont alignées avec la trace des plans de glissement (d3 dans la figure 4. 17). Dans la Figure 4. 20b, la microstructure après une montée à 900°C est observable. L'observation de la microstructure ne montre pas de changement des dislocations. La structure est donc stable jusqu'à 900°C sans contrainte extérieure. Par contre, le tungstène et le platine ont réagi avec le silicium. Ces réactions sont prévisibles. En effet, le platine s'allie dans du silicium à 842°C [Okamoto10] et certains silicides apparaissent à 500°C [Chart75]. Notre expérience dépassant 842°C le dépôt de platine a réagi avec le silicium (parties en haut et à droite sur la micrographie).

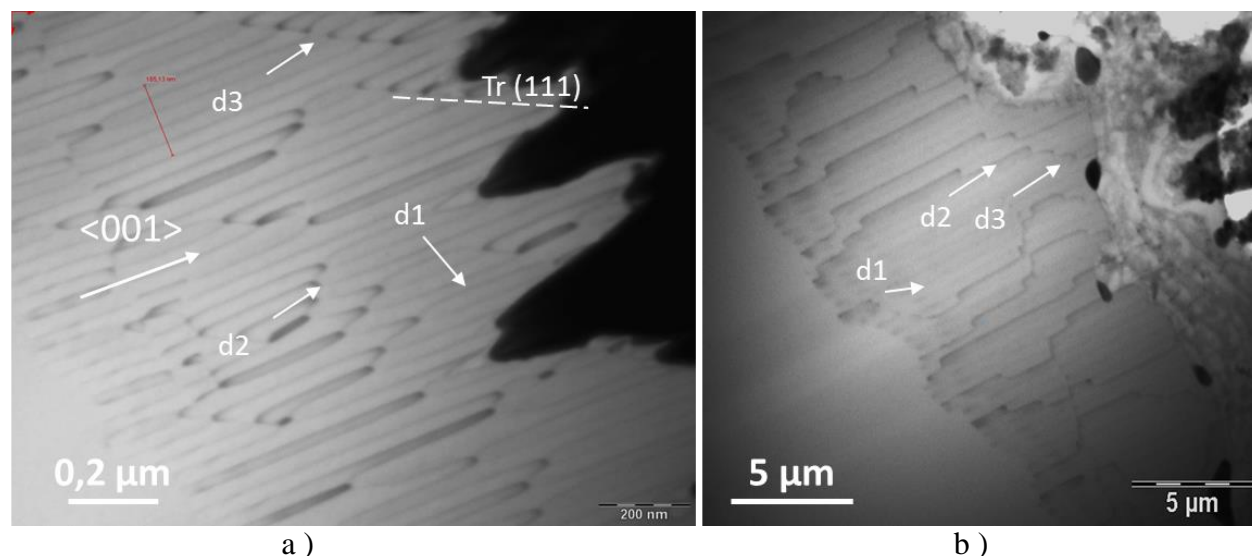


Figure 4. 20. Organisation des dislocations avant a) et après b) passage à 900°C

Pour conclure, ces essais montrent que toutes les composantes du sous-joint de grains sont stables même pour les dislocations supposées provenir des plans de glissement. En effet, si la contrainte avait forcé des dislocations mobiles dans le mur du sous-joint, la mise à haute température 900°C aurait permis à ces dislocations de sortir du sous-joint. Les dislocations d3 ont donc réagi de façon attractive avec les dislocations d1 et nécessitent plus de contraintes pour redevenir mobiles, ou bien fini leur mouvement par montée et une température plus importante serait donc nécessaire pour les faire bouger à nouveau.

IV.5.2. Effet des contraintes

Finalement, nous nous intéressons à l'effet des contraintes sur les sous-joints de grains à haute température. Pour cela, diverses lames sont préparées sur des sous-joints à partir des figures d'attaques Sirtl. Certaines lames sont vides à cause des imprécisions de la technique de préparation. La traction a été réalisée à 900°C, température à laquelle la contrainte de Peierls est faible et les dislocations mobiles (Chapitre I). La Figure 4. 21 montre que l'axe de traction (flèche orange) est proche de l'axe du sous joint de grain, représenté par le trait vert (a & b) et par la ligne sombre sur la Figure 4. 21c. L'intérêt est de voir le comportement du sous-joint de grains qui peut : migrer, agir comme source de dislocations [Hirth92] ou dans lequel peuvent se déplacer des dislocations.

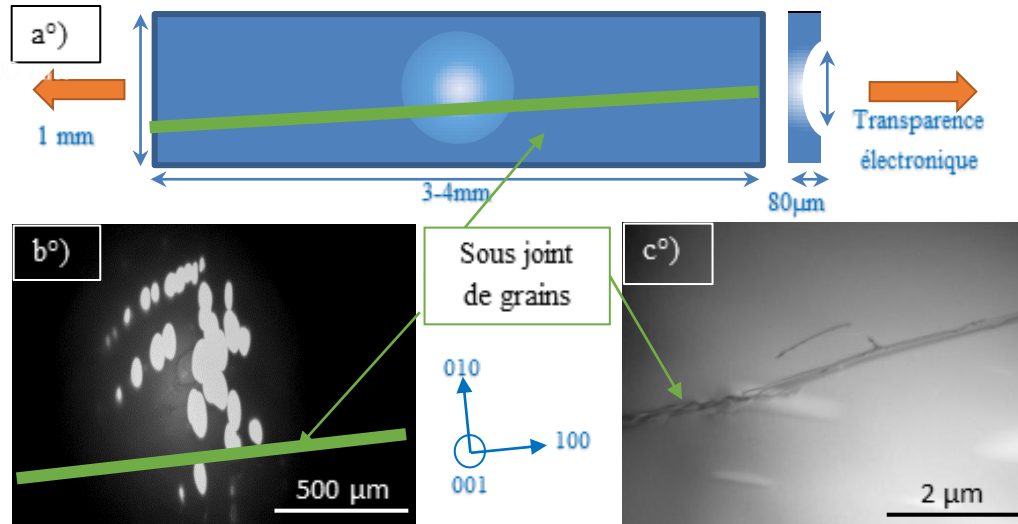


Figure 4. 21. Echantillon de traction Schéma de la disposition a) Grandissement de la zone mince qui comporte plusieurs trous dus au bombardement ionique b) Micrographie du sous-joint de grains c)

La température est montée à 900°C puis la lame contrainte. Le sous-joint agit alors comme une source de dislocations qui va émettre dans un plan de glissement. La Figure 4.22a montre le sJ et plus particulièrement une dislocation en forme de « s » qui agit comme une source spirale (demi source de Frank-Read). Cette source émet des dislocations qui forment un alignement visible dans la Figure 4.22b. Malheureusement, les dislocations du sous-joint n'étaient pas identifiées, il est impossible de savoir quel type de dislocations a agi comme source.

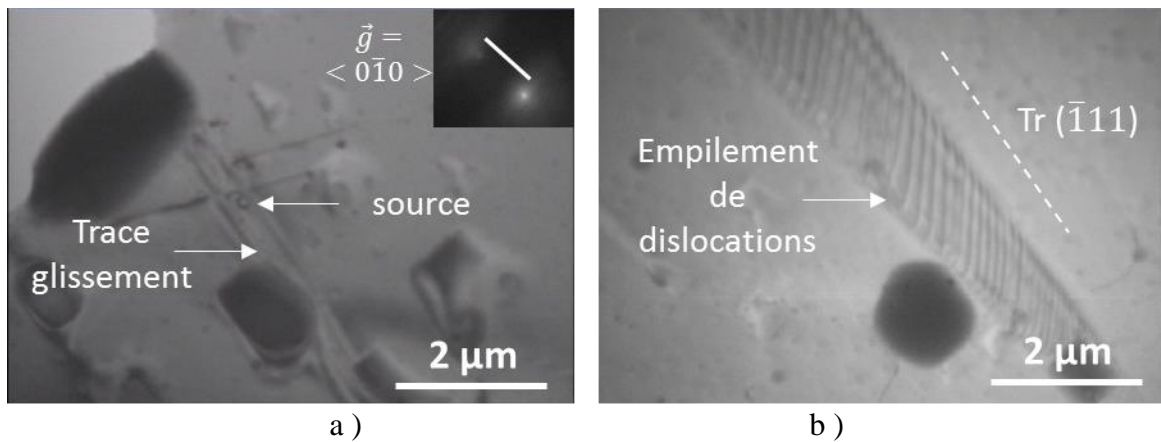


Figure 4. 22. Image MET de la dislocation agissant comme source a), et des dislocations ainsi générées et empilées dans le plan $(\bar{1}11)$ b).

Cette expérience montre que les sous-joints soumis à une contrainte permettent d'activer des mécanismes de multiplication des dislocations. Dans ce cas, cette multiplication s'est produite au travers d'une source spirale présente dans le sJ, mais dont nous n'avons pas pu analyser la structure.

IV.5.3. Conclusion intermédiaire

La stabilité de la structure des sous-joints a été étudié par chauffage in-situ de lames FIB jusqu'à 900°C. Les résultats ont montré l'absence de mouvement des dislocations, ce qui indique que ces sous joints sont stables au moins jusqu'à cette température. Néanmoins, des expériences à températures plus élevées (> 1050°C) seraient intéressantes, car alors la montée pourrait être activée [Patel58], ce qui pourrait conduire à une déstabilisation des sous joints. Il faudrait pour cela améliorer le protocole expérimental, notamment concernant le collage des lames FIB sur le porte objet in-situ ou réussir à fabriquer une lame mince contenant un sJ sans passer par le système Liftout (et soudure Pt ou W) du FIB . Par ailleurs, toujours à 900°C, mais sous traction, les sous-joints peuvent agir comme sources de dislocations, ce qui peut être un mécanisme de multiplication associé aux sous-joints.

IV.6. Discussion

Dans cette partie, nous allons discuter l'origine des sous-joints, l'évolution de la microstructure et enfin supposer comment les sous-joints évoluent.

IV.6.1. Origine des dislocations du sous-joint

L'origine des dislocations d1 a été discutée dans la partie IV.3.2.2 et a permis de conclure qu'elles se propagent à l'interface solide liquide. Les dislocations d2 proviennent soit d'une réaction élastique entre les dislocations mobiles $a/2[101]$ du plan de glissement $(\bar{1}\bar{1}1)$, soit d'une réaction attractive entre les dislocations d1 du sous-joint et des dislocations $a/2[011]$ qui forment la dislocation d2 par la réaction ci-dessous :

$$\frac{a}{2}[1\bar{1}0]_{d1} + \frac{a}{2}[011] = \frac{a}{2}[10\bar{1}]_{d2} \quad \text{Equ. 4. 19}$$

Par un raisonnement par l'absurde, la réaction élastique est plus probable. En effet, le vecteur de Burgers reste identique dans les segments alignés avec la trace du plan $(-1-11)$ alors qu'il devrait différer entre les sections avec réaction (aligné selon $[001]$) et les sections sans (encore dans la trace du plan de glissement).

De la même manière, les dislocations d3 sont alignées selon le plan de glissement (111) et enchevêtrées dans les dislocations d1 et d2. Leur origine est donc aussi associée à des dislocations mobiles en réaction élastique avec le sous-joint.

Les dislocations d1 et d2 sont similaires aux dislocations de Lomer Cotrell. [Bauer15;Bauer16] identifie de telles dislocations dans des sous-joints du silicium multicristallin. De plus, il identifie les dislocations Lomer comme responsables de l'activité électrique par analyse EBIC. Mais nos observations ne permettent pas de savoir si d1 ou d2 sont responsables d'une activité électrique.

Pour finir, les dislocations d2 et d3 ont une origine commune mais leurs géométries diffèrent. Cette différence indique des conditions d'interaction différentes avec les dislocations d1. Une différence possible est le moment d'apparition. Les dislocations d2 interagissent hors des plans de glissement. Le mécanisme de montée est donc actif au moment de leur interaction avec le sous-joint. Inversement, les dislocations d3 restent bien alignées dans leur plan de glissement

et montrent des interactions faibles avec les dislocations d1. Elles ont probablement interagi à plus faible température.

La structure complète de nos sous-joints est très similaires à celle observée dans le multi-HP par [Oriwol17]. Sauf que leurs grains ont des orientations différentes et leurs dislocations correspondant à nos d1 ne sont pas alignées dans la direction [001]. La Figure 4. 23 montre deux sous-joints qu'il a observé. Les annotations d1 et d2 soulignent les équivalences. De plus, une partie de la dislocation d2 est observée hors du sous-joint confirmant son origine par les plans de glissement.

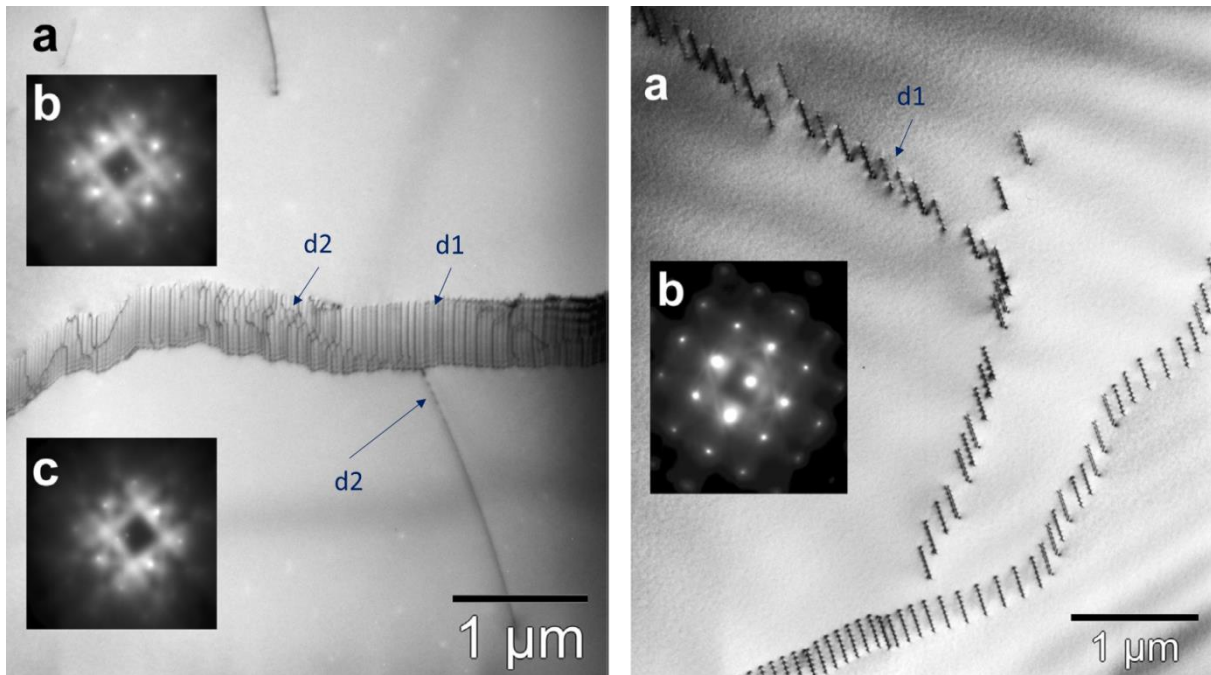


Figure 4. 23. Micrographies de 2 sous-joints observés dans du silicium multi cristallin haute performance par [Oriwol17]

IV.6.2. Changement de désorientation d'un sous-grain

Nous avons prouvé que la désorientation varie dans un sous-grain au cours de la croissance. L'augmentation de la désorientation observée dans un domaine de sous-joints par rayonnement synchrotron [Tsoutsouva15] et par EBSD dans un domaine avec deux surfaces horizontales de hauteur différentes [Amaral De Oliveira16] peut donc se produire sans apparition de nouveaux sous-joints.

Nos observations TEM ont été faites sur des sous-joints moins désorientés que ceux observés par [Amaral De Oliveira16; Oriwol13; Oriwol17]. Par contre, les désorientations observées par EBSD sont plus importantes et vont jusqu'à 3° dans nos observations. Cela implique une densité de dislocations plus importante avec des distances inter-dislocations plus faible ($d = 7$ nm) qui n'a pas été observée par TEM (car la structure est sûrement similaire à celle observée pour les sous-joints de désorientation plus faible).

Le changement d'orientation d'un même sous-joint est déconcertant. En effet, nos observations montrent que les sous-joints de grains se propagent à l'interface solide-liquide. Un

changement de désorientation implique une densification du sous-joint de grains. La densification peut se passer de 2 manières. La première consiste à diminuer la surface occupée par le sous-grain avec la hauteur, les dislocations sont conservées et le sous-joint densifié. La seconde consiste à ajouter des dislocations à l'interface solide-liquide (Figure 4. 24) sans changer la taille du sous-joint. Dans les observations EBSD, le second mécanisme a été observé, c'est le cas du sous-joint 4 (Figure. 4.13). Le premier mécanisme n'a pas été observé dans les sous-grains suivis. Cela ne permet pas d'exclure ce mécanisme car nous ne connaissons pas la géométrie 3D des sous-grains avec l'EBS.

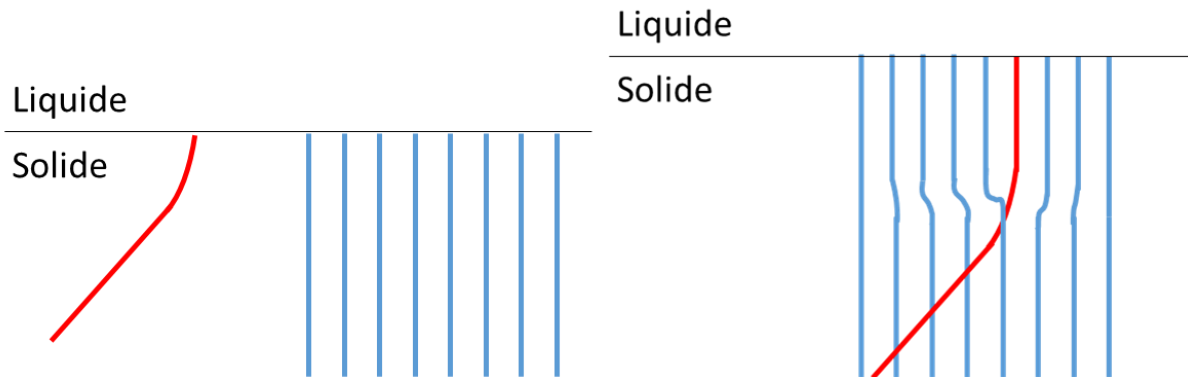


Figure 4. 24. Schéma de densification par l'ajout de dislocation dans le sous-joint

L'apport de la densification du sous-joint sur sa désorientation dépend du vecteur de Burger des dislocations mobiles ajoutées (b_m) par rapport à celui des dislocations du sous-joint (b_w). Il y a 3 cas simples :

- Cas 1 : $\vec{b}_m = \vec{b}_w$. La dislocation s'ajoute au mur de dislocations augmentant le nombre de dislocations du mur de 1 à partir de l'intersection entre la dislocation et le mur. La désorientation est augmentée.
- Cas 2 : $\vec{b}_m = -\vec{b}_w$. La dislocation va former une interaction destructive avec une dislocation du mur menant à une dislocation de moins dans le mur. Seul le cas 2 n'augmente pas le nombre de dislocations dans le mur. La désorientation va alors diminuer.
- Cas 3 : $\vec{b}_m \neq \vec{b}_w$. L'apport de la dislocation n'est pas identique. C'est le cas des dislocations d2 dans nos sous-joints. La dislocation ne provoquera pas exactement la même désorientation que les dislocations du mur menant à une déviation du mur de dislocations.

Les cas 1 & 2 ne sont possibles qu'à l'interface solide liquide. En effet, les dislocations d1 ne sont pas mobiles par glissement. Mais à l'interface solide liquide, le mécanisme de montée est activé et peut permettre l'intégration de telles dislocations.

Le cas 3 est le cas des dislocations d3 qui arrivent par glissement.

IV.6.3. Augmentation de la surface d'un domaine de sous-grains

Dans [Oriwol17], un scénario d'apparition de domaine de sous-grains est proposé. Une brève présentation de la séquence est :

1. Génération d'un sous-grain par un joint de grains.

2. Propagation du sous-grain à l'interface solide liquide.
3. Génération de dislocations par le sous-joint qui se propage à l'interface.
4. Organisation des dislocations générées en nouveaux sous-joints.
5. Répétition des phases 2 à 4 au cours de la solidification.

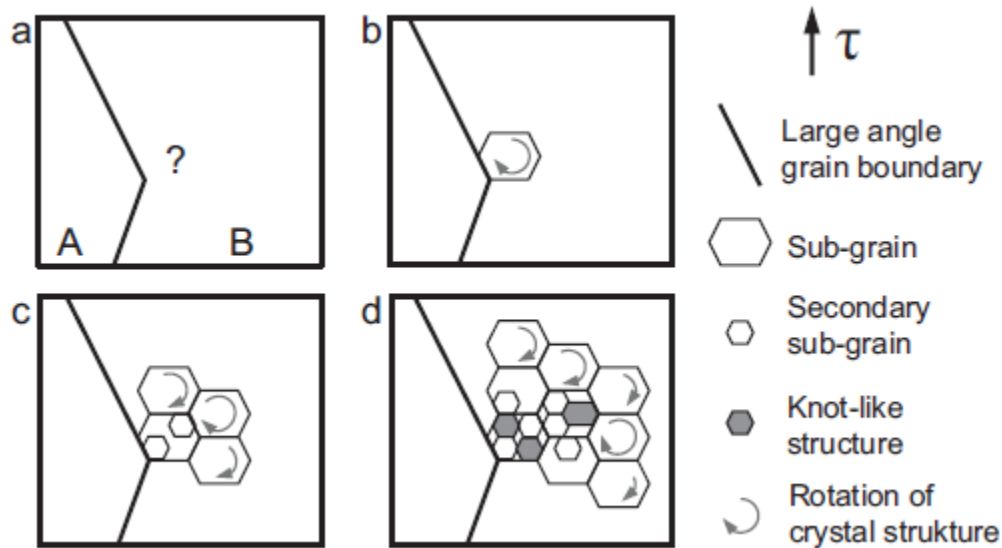


Figure 4. 25. Processus de multiplication d'un domaine de sous-joints les figures a, b, c, d correspondent aux étapes 1-4 décrites dans le texte. (d'après [Oriwol17])

L'étape 1 n'est pas possible et a été exclue à cause de la propagation verticale de nos joints de pavage dans la partie IV.3.2.2. L'origine principale dans notre lingot est une génération au niveau des bords de brique bas et gauche [Amaral De Oliveira16;Trempa14;Tsoutsouva14] qui ne sont pas des joints de pavage. Mais certains sous-joints apparaissent au cœur de la brique. Cela montre que d'autres mécanismes pour la génération du premier sous-joint sont actifs.

La quantification des longueurs de sous-joints et l'étude d'un domaine par figures d'attaque est compatible avec une multiplication comme proposé par les phases 2 à 4. De plus, l'observation d'un domaine de sous-joint (§ IV.4 et IV.2.1) montre une évolution très similaire à celle décrite par Oriwol avec l'apparition d'une source dont les dislocations se réorganisent en sous-joints. Par ailleurs, les sous-joints observés ont des dislocations $d1$ qui nécessitent une multiplication à l'interface : les sources apparaissent donc au cours de la solidification. L'origine de ces sources est multiple : par les contraintes de solidification qui déstabilisent le sJ ou par l'apparition de précipités dans les sous-joints.

Nous avons vu dans le chapitre III que la contrainte thermomécanique au cours de la croissance augmente avec la hauteur de silicium solide. Cette augmentation est aussi visible pour la longueur et la surface de sous-joints. Mais la microstructure montre que les sous-joints se propagent à l'interface solide liquide et ne sont donc pas des structures issues du regroupement des dislocations mobiles générées pendant la cristallisation. Par contre, il est important de remarquer que la phase 3 est sûrement liée aux contraintes thermomécaniques au cours de la croissance.

IV.7. Conclusion générale

Les sous-joints de grains ont été étudiés à des échelles multiples dans le silicium monolique. Dans un premier temps, on a été étudié à l'échelle d'une brique, ce qui permet de valider un comportement identique de ce défaut dans le four GAIA à interface concave et le four SUSI avec une interface convexe. De plus, la longueur de sous-joints révélée par attaque Sirtl a été suivie avec la hauteur dans une brique du four SUSI. Cela a permis de voir que la longueur ne fait qu'augmenter avec la hauteur et que la position radiale a un impact secondaire sur la multiplication des sous-joints. Ensuite, nous nous sommes intéressés à un domaine de sous-joints. Cela a permis de confirmer la complexification de la structure ainsi que l'augmentation de la désorientation maximale dans un domaine. La désorientation d'un groupe de sous-joints suivie par EBSD a révélé que la désorientation d'un sous-joint n'est pas figée mais varie avec la hauteur du lingot, même si la tendance moyenne est à une augmentation de cette désorientation. Finalement, des sous-joints ont été étudiés avec différentes techniques de MET. La première est une observation classique et permet d'identifier les différents types de dislocations composant les sous-joints : des dislocations de croissance, des dislocations résultants d'une réaction entre des dislocations mobiles et les dislocations de croissance, et enfin des dislocations mobiles coincées dans le sous-joint sans réagir. La seconde étape a été d'observer *In-situ* la stabilité de cette structure à la température de 900°C, ce qui a montré une invariance de la structure. Enfin un sous-joint a été contraint à 960°C *In-situ*. Ceci a mené à la génération de dislocations par les dislocations du sous-joint.

Ce chapitre montre que les sous-joints sont un défaut de croissance se propageant à l'interface solide-liquide grâce à la géométrie des dislocations du sJ (IV.3.2). Leur apparition a un lien faible avec les contraintes pendant la solidification. En effet, l'apparition des sous-joints est due à des interactions ponctuelles des germes avec leur environnement notamment l'indentation latérale (chapitre III) qui est responsable des sous-joints observés en bord de germe. De plus amples investigations sont nécessaires pour comprendre si la source de chacun des sous-joints observés dans les plaques basses provient des germes.

Par contre, l'expansion des domaines de sJ au cours de la croissance est liée à la présence de sources de dislocations dans les sous-grains. Ces sources sont possiblement activées par les contraintes qui augmentent avec la hauteur solide pendant la solidification. En effet, sans contraintes les sous-joints sont stables à 900°C et sans doute au-delà du fait de la nature de d1. On peut en conséquence imaginer que sans contrainte, ces sous-joints se propageraient à l'interface solide liquide sans modification de leur structure. Les contraintes sont donc un moteur possible pour la multiplication des dislocations d1 même si nous n'avons pas fait de lien entre les contraintes thermomécaniques et la vitesse de multiplication. Un tel mécanisme serait conforme aux observations macroscopiques d'élargissement progressif des domaines de sous-joints et d'enrichissement de leur structure. Pour l'application photovoltaïque, une autre conséquence importante des résultats de ce chapitre est qu'il n'est pas attendu que des recuits simples ou recuits sous contrainte puissent modifier significativement la nature des sous-joints formés lors de la croissance <100>.

Dans le chapitre suivant, nous allons nous intéresser aux micromacles et aux dislocations, qui sont également visibles dans les lingots de silicium. Pour cela, nous adopterons à nouveau des observations à échelles multiples.

Bibliographie

- [Amaral De Oliveira16] V. Amaral De Oliveira, Thèse, (Grenoble, France) (2016).
- [Bauer15] J. Bauer, A. Hähnel, H. Blumtritt, H. Deniz, A. Zuschlag, et al., *Energy Procedia* **77**, 565–571 (2015).
- [Bauer16] J. Bauer, A. Hähnel, P. Werner, N. Zakharov, H. Blumtritt, et al., *IEEE J. Photovolt.* **6**, 100–110 (2016).
- [Bourret82] A. Bourret, J. Desseaux, and A. Renault, *Philos. Mag. A* **45**, 1–20 (1982).
- [Caball14] R. Cabal, B. Grange, L. Bounaas, R. Monna, N. Plassat, et al., 29th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. Exhib. 648-652 (2014).
- [Chart75] T.G. Chart, *Met. Sci.* **9**, 504–509 (1975).
- [Dashevsky79] M.Y. Dashevsky, and A.M. Eidenson, *Krist. Tech.* **14**, 29–36 (1979).
- [Gao13] B. Gao, and K. Kakimoto, *J. Cryst. Growth* **384**, 13–20 (2013).
- [Gao16] B. Gao, S. Nakano, H. Harada, Y. Miyamura, and K. Kakimoto, *J. Cryst. Growth* (2016).
- [Gao12] B. Gao, S. Nakano, and K. Kakimoto, *Cryst. Growth Des.* **12**, 522–525 (2012).
- [Gilman58] J.J. Gilman, W.G. Johnston, and G.W. Sears, *J. Appl. Phys.* **29**, 747–754 (1958).
- [Hino00] T. Hino, S. Tomiya, T. Miyajima, K. Yanashima, S. Hashimoto, et al., *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3421–3423 (2000).
- [Hirth92] J.P. Hirth, and J. Lothe, Krieger Publishing Company, (Malabar, Fla) (1992).
- [Jay14] F. Jay, D. Muñoz, T. Desrues, E. Pihan, V. Amaral de Oliveira, et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **130**, 690–695 (2014).
- [Jenkins77] M.W. Jenkins, *J. Electrochem. Soc.* **124**, 757 (1977).
- [Kallinger11] B. Kallinger, S. Polster, P. Berwian, J. Friedrich, G. Müller, et al., *J. Cryst. Growth* **314**, 21–29 (2011).
- [Miyazaki92] N. Miyazaki, H. Uchida, T. Munakata, K. Fujioka, and Y. Sugino, *J. Cryst. Growth* **125**, 102–111 (1992).
- [Naerland09] T.U. Naerland, L. Arnberg, and A. Holt, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **17**, 289–296 (2009).
- [Okamoto10] H. Okamoto, Asm International, (Place of publication not identified) (2010).
- [Oriwol13] D. Oriwol, E.-R. Carl, A.N. Danilewsky, L. Sylla, W. Seifert, et al., *Acta Mater.* **61**, 6903–6910 (2013).
- [Oriwol17] D. Oriwol, M. Trempa, L. Sylla, and H.S. Leipner, *J. Cryst. Growth* **463**, 1–9 (2017).
- [Patel58] J.R. Patel, *J. Appl. Phys.* **29**, 170 (1958).
- [Pfann55] W.G. Pfann, and L.C. Lovell, *Acta Metall.* **3**, 512–513 (1955).
- [Sirtl61] E. Sirtl, and A. marie Adler, *Z. Fuer Met.* **52**, 529–31 (1961).
- [Trempa14] M. Trempa, C. Reimann, J. Friedrich, G. Müller, A. Krause, et al., *J. Cryst. Growth* **405**, 131–141 (2014).
- [Tsoutsouva15] M.G. Tsoutsouva, V.A. Oliveira, J. Baruchel, D. Camel, B. Marie, et al., *J. Appl. Crystallogr.* **48**, 645–654 (2015).
- [Tsoutsouva14] M.G. Tsoutsouva, V.A. Oliveira, D. Camel, T.N. Tran Thi, J. Baruchel, et al., *J. Cryst. Growth* **401**, 397–403 (2014).
- [Vogel53] F.L. Vogel, W.G. Pfann, H.E. Corey, and E.E. Thomas, *Phys. Rev.* **90**, 489–490 (1953).
- [Williams08] D.B. Williams, and C.B. Carter, Springer, (New York) (2008).

[Zhang15] Y. Zhang, Z. Li, Q. Meng, Z. Hu, and L. Liu, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **132**, 1–5 (2015).

Chapitre V. Origine des micromacles, des dislocations et des précipités

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié le développement des structures de sous-joints dans une brique de monolike, en fonction de la hauteur et de la distance au centre. Cette étude a permis de conclure que les sous-joints sont générés et se propagent à l'interface solide liquide. Le rôle des contraintes dans leur développement est moins clair, le chapitre IV suggère une influence plus importante sur leur multiplication que sur leur apparition. Dans cette partie, nous nous intéressons aux autres défauts structuraux: les micromacles et les dislocations pour essayer de comprendre leur influence éventuelle sur la relaxation ou non des contraintes thermomécaniques pendant un cycle de croissance. Dans un premier temps, nous cherchons à déterminer l'origine des micromacles caractérisées ici par MET à partir de leur disposition sur les tranches attaquées chimiquement et de leurs interactions avec les dislocations et sous-joints. Dans un second temps, nous étudions la répartition spatiale des dislocations du bruit de fond, c'est-à-dire en dehors des domaines identifiés comme sous-joints au chapitre IV. Enfin nous étudions l'effet des impuretés légères sur les dislocations. Tout d'abord, l'effet de leur présence en solution solide sur la mobilité des dislocations est quantifié par des mesures in-situ du TEM de manière à vérifier si les mobilités utilisées dans la littérature à partir de mesures sur échantillons Cz sont extrapolables à notre matériau. Dans la même philosophie, l'effet de la présence de précipités de nitrure de silicium sur la nucléation et le mouvement des dislocations est aussi déterminé.

V.1. Origine et caractéristiques des micromacles

Dans les chapitres précédents, nous avons considéré comme acquis l'hypothèse que les défauts rectilignes révélés par attaque chimique étaient des micromacles. Cette identification est en fait effectuée ici, par MET, dans le paragraphe V.2. Nous suivrons le schéma directeur adopté depuis le début qui consiste à zoomer sur les défauts observés. A l'aide des observations à faible grandissement, leur géométrie est suivie en fonction de la hauteur puis à l'aide d'observations en diffraction RX et en MET à fort grandissement. Pour finir, leur interaction avec les sous-joints est présentée pour discuter de leur ordre d'apparition respectif au cours de l'élaboration du lingot.

V.1.1.Observations macroscopiques

Dans le lingot SUSI81, à partir d'une hauteur supérieure à $h = 110$ mm, des lignes recombinautes droites apparaissent sur les cartographies de durée de vie ou d'imagerie en photoluminescence. Ces défauts rectilignes sont faiblement recombinauts (faible contraste) et certains d'entre eux sont identifiables de plaque en plaque avec un décalage radial régulier. Le décalage radial suggère que ces défauts appartiennent à des familles de plans de type $\{111\}$. Ce type de défaut peut être une faute d'empilement (comme dénommée dans [Amaral De Oliveira16]), un alignement de dislocations dans leurs plans de glissement ou des domaines en relation de macles de faible épaisseur.

Dans la Figure 5. 1, en photoluminescence, ces défauts sont observables dans les zones ne présentant pas de sous-joints. En conséquence, on pourrait supposer que soit le sous-joint a fait « disparaître » ce défaut soit il a réduit son activité électronique, par exemple en capturant les impuretés ou les défauts qui le rendent actif. De même qu'avec les sous joints, pour obtenir une information structurale, nous avons suivi ces défauts linéaires à différentes hauteurs sur les plaques attaquées chimiquement par attaque Sirtl (§du chap II). Ce défaut apparaît alors sous la forme d'une figure d'attaque linéaire non symétrique visible sur des images prises au scanner sur la largeur des plaques (Figure 5. 2) ou en microscopie. Il ne s'agit donc en aucun cas de dislocations associées à un plan de glissement.

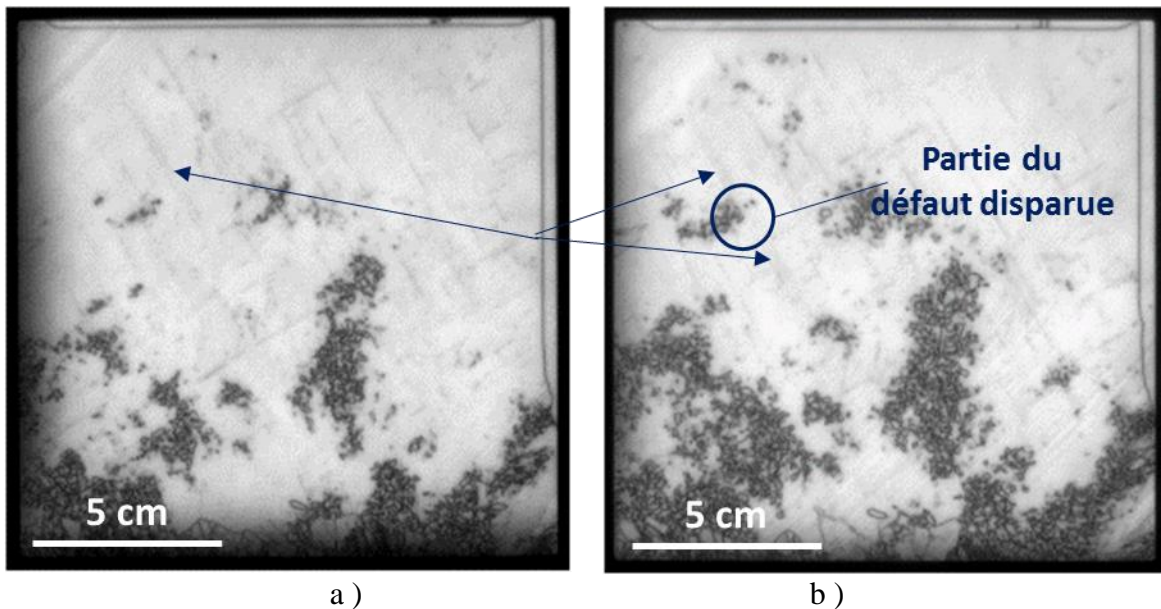


Figure 5. 1. Imagerie en photoluminescence de 2 plaques du lingot SUSI 81 aux hauteurs $h = 138$ mm a) et $h = 152$ mm b)

En bas du lingot ($h = 47$ mm), ce défaut linéaire n'est visible ni sur les images scanners, ni par observations au microscope optique, il n'est donc pas encore apparu après environ 30 mm de croissance ce qui exclut une origine à l'interface avec le germe Cz. Ensuite, leur nombre et leur longueur croissent jusqu'à la hauteur $h = 110$ mm (Figure 5. 2b et c) puis leur nombre décroît (Figure 5. 2d). De ces mesures, il semble que leur nombre diminue sous l'effet de l'augmentation de la surface de sous-joints puisqu'ils sont principalement présents dans les zones peu défectueuses. Néanmoins, en haut du lingot ($h = 187$ mm), quelques-uns sont visibles par

microscopie optique dans les sous-joints (non montré). Le développement de ce défaut linéaire diffère fortement de celui des sous-joints car ils sont inexistant à faible hauteur et se propagent radialement. Par contre, ils s'étendent avec la hauteur et il semble que seule une « disparition » dans les sous-joints de grains empêche une présence plus importante en haut du lingot. Il semble donc qu'il y ait interaction avec les sous-joints.

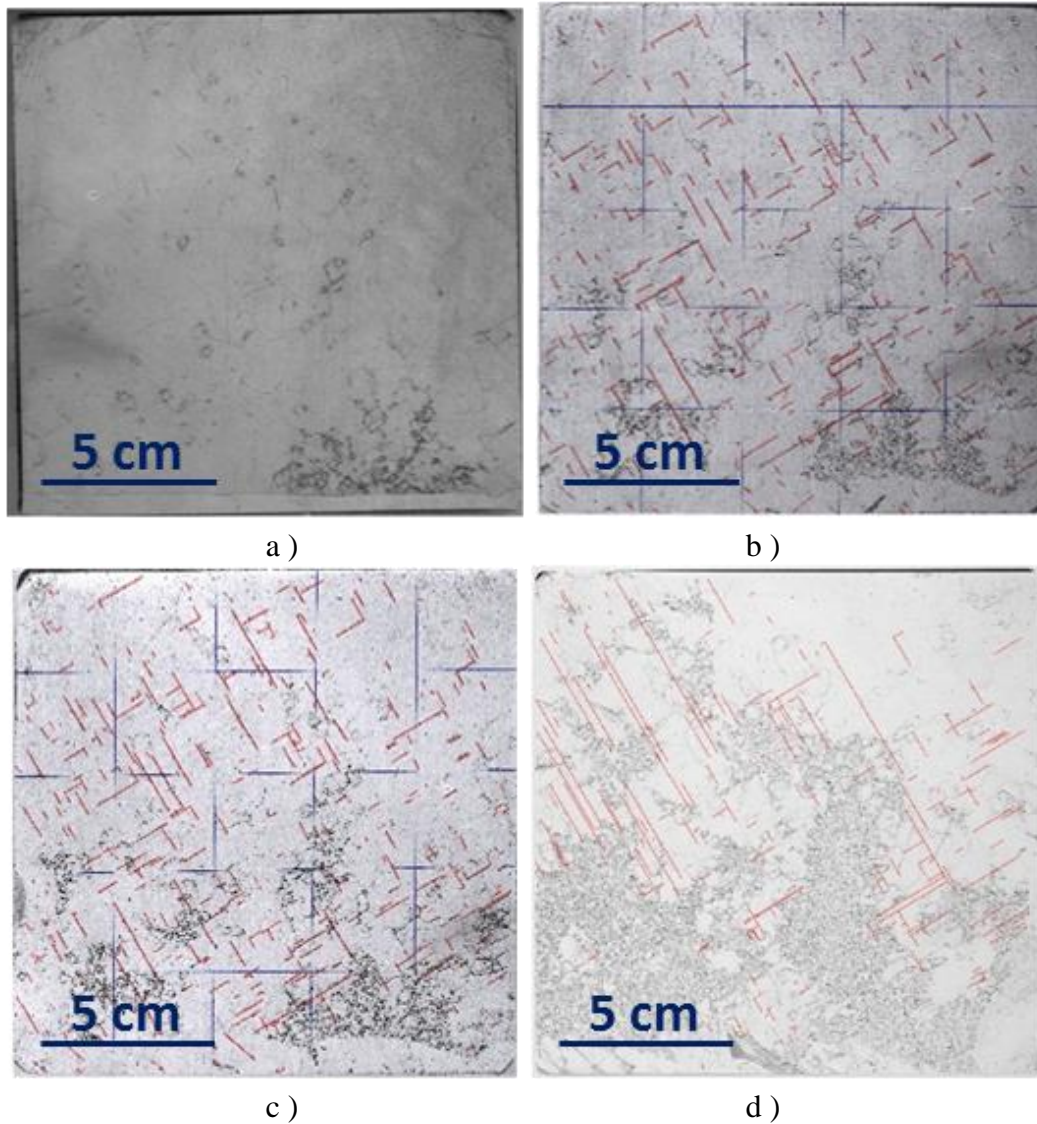


Figure 5. 2. Image scanée avec les défauts linéaires surlignés en rouge à 4 hauteurs $h = 47 \text{ mm}$ a), $h = 82 \text{ mm}$ b), $h = 89 \text{ mm}$ c) et $h = 162 \text{ mm}$ d). Les lignes bleues sur les images b et c correspondent à la délimitation des zones de comptage.

V.1.2. Observation microscopique

Pour identifier la nature du défaut linéaire, plusieurs lames MET sont réalisées avec le FIB (voir Chapitre II) sur ces lignes observées par MEB (Figure 5. 3a). En MEB, les lignes sont continues, c'est-à-dire qu'elles ne sont pas constituées de petits trous alignés comme dans les

sous-joints ce qui ne fait donc pas penser à un alignement de dislocations. De plus, dans la Figure 5. 3, le défaut aligné dans la direction $[110]$ change d'épaisseur à chaque intersection avec les autres défauts linéaires perpendiculaires. L'observation aux MET en champ sombre est présentée sur les figures 5.3 b, c & d prises selon la diffraction visible en haut à droite de chaque image. Dans la première lame, deux défauts parallèles sont imagés. Leurs diffractions sont communes et l'axe $\langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$ est identifié comme axe de rotation des macles. De même, dans la deuxième lame, deux macles sont prises dans la lame avec deux orientations différentes à la surface de l'échantillon. Figure 5. 3c&d, les macles ne sont pas en conditions de diffraction dans les mêmes directions d'observation donc elles ne sont pas formées par des rotations autour du même axe cristallographique. Sur la Figure 5. 3d, la macle correspond à la macle épaisse de la lame 1 (Figure 5. 3b) sa rotation est bien autour de l'axe $\langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$; par contre l'axe de la seconde macle est l'axe $\langle 111 \rangle$ et la projection associée se trouve sur la Figure 5. 3f. On prouve donc que les défauts sont en relation de macle avec le grain principal. Leur épaisseur est non nulle mais n'excède pas quelques micromètres, ce sont donc des micromacles.

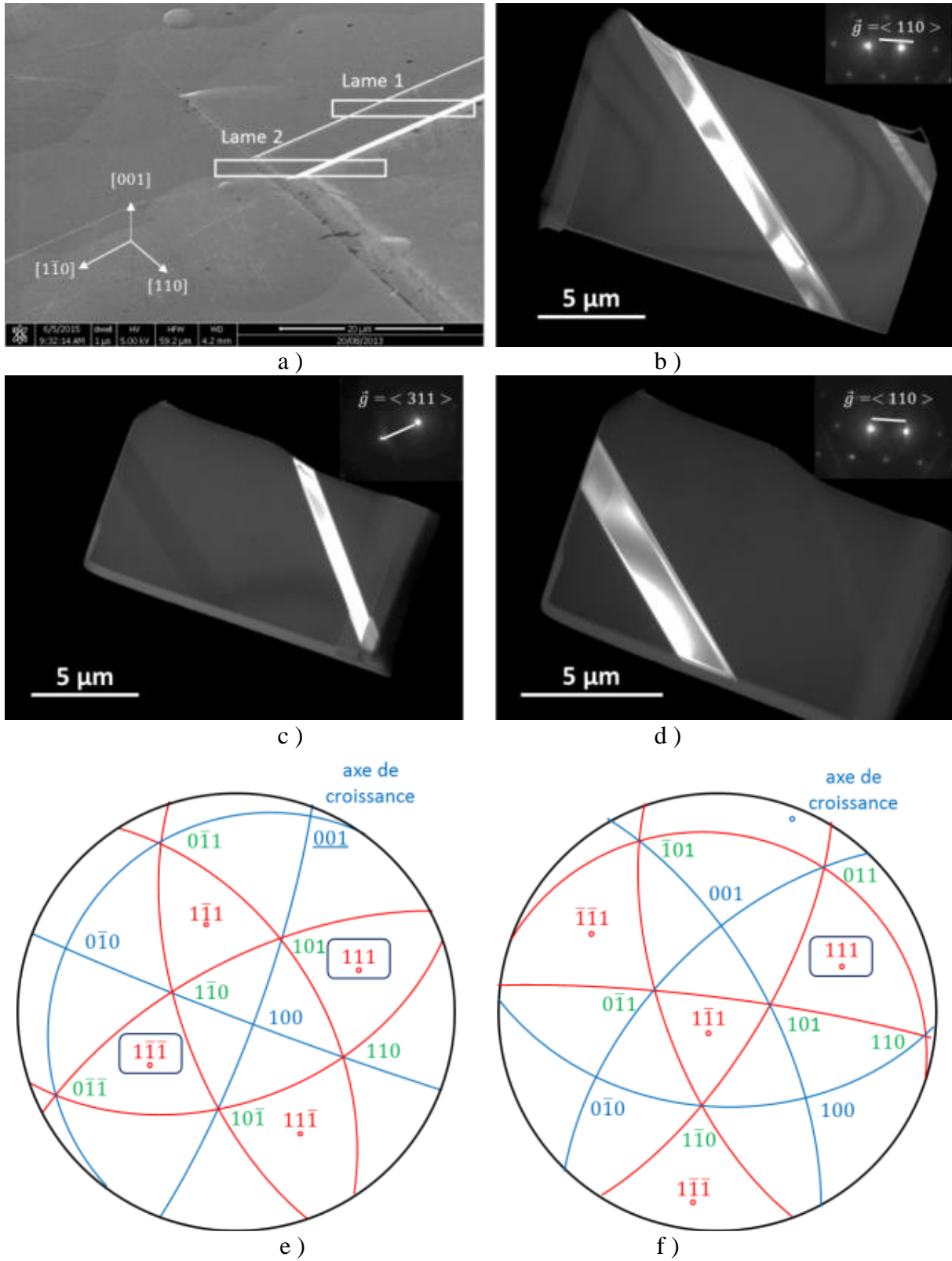


Figure 5. 3. Image des micromacles par MEB après attaque chimique a), micrographie de la lame 1 b), micrographie de la lame 2 avec les vecteurs de diffraction $\langle 311 \rangle$ c) & $\langle 110 \rangle$ d). Projection stéréographique de la matrice pour les 2 lames e) et stéréoprojection de la macle visible dans la figure c f).

V.1.3. Apparition et propagation des micromacles

Apparition des micromacles

L'apparition des micromacles après quelques centimètres de croissance en centre de grain est surprenante. En effet, la littérature associe la germination des macles à la formation de facettes {111} au front de solidification. Dans la référence [Tandjaoui13] les auteurs montrent par observation in-situ de la solidification en diffraction X l'existence de deux mécanismes de maillage : la formation de macles multiples pendant la croissance d'un grain et la germination d'une macle unique dans le sillon d'un joint de grains. Dans la thèse [Riberi-Béridot17], la surfusion associée aux facettes est quantifiée et toujours inférieure à 1 K pour des vitesses de croissance inférieures à $10 \mu\text{m.s}^{-1}$. De manière intéressante, les études de Fujiwara [Fujiwara12;Fujiwara07], montrent de plus par expérience de visualisation de front in-situ la possibilité de former des facettes au front loin d'un sillon de joint de grains. Néanmoins les conditions expérimentales de formation de facette semblent plus éloignées en raison des vitesses de croissance importante ($\approx 150 \mu\text{m.s}^{-1}$). Notre vitesse de solidification ($2,7 \mu\text{m.s}^{-1}$) ne mène pas à la formation de facettes au front dans les conditions expérimentales de Fujiwara. Néanmoins l'apparition des micromacles dans notre cas suggère la formation de facettes au front loin après une croissance transitoire de quelques centimètres de croissance sans que l'on puisse à ce jour y associer une cause particulière (impuretés dissoutes ou précipités, défauts structuraux ou contraintes).

Propagation des micromacles

L'interface entre la micromacle et le grain principal est un plan de la famille {111}. La prédominance d'un plan plutôt qu'un autre sur les 4 orientations possibles apporte des informations supplémentaires sur son mode d'apparition. Pour suivre les micromacles sur la hauteur du lingot, elles sont identifiées sur deux plaques successives attaquées chimiquement. La direction du décalage radial associé à l'augmentation de hauteur dans le lingot est quantifiée. La Figure 5. 4a montre en rouge les micromacles à $h = 82 \text{ mm}$ et en bleu la position des micromacles à la hauteur $h = 89 \text{ mm}$. La Figure 5. 4b compile les décalages des micromacles identifiables entre les 2 hauteurs par un trait vert.

Pour commencer, il est possible de suivre la majorité des micromacles d'une plaque à l'autre et de montrer qu'elles sont bien rémanentes. Le décalage des micromacles se fait principalement du centre du lingot vers l'extérieur. C'est-à-dire qu'elles sont principalement dans 2 des 4 plans {111}. Les deux plans sur lesquels apparaissent les micromacles ont une géométrie qui part du centre en bas et va vers l'extérieur le long du lingot. Enfin, leur décalage ne se fait pas perpendiculairement à la trace des plans {111}. En effet, l'élargissement de la micromacle n'est pas identique à ses deux extrémités.

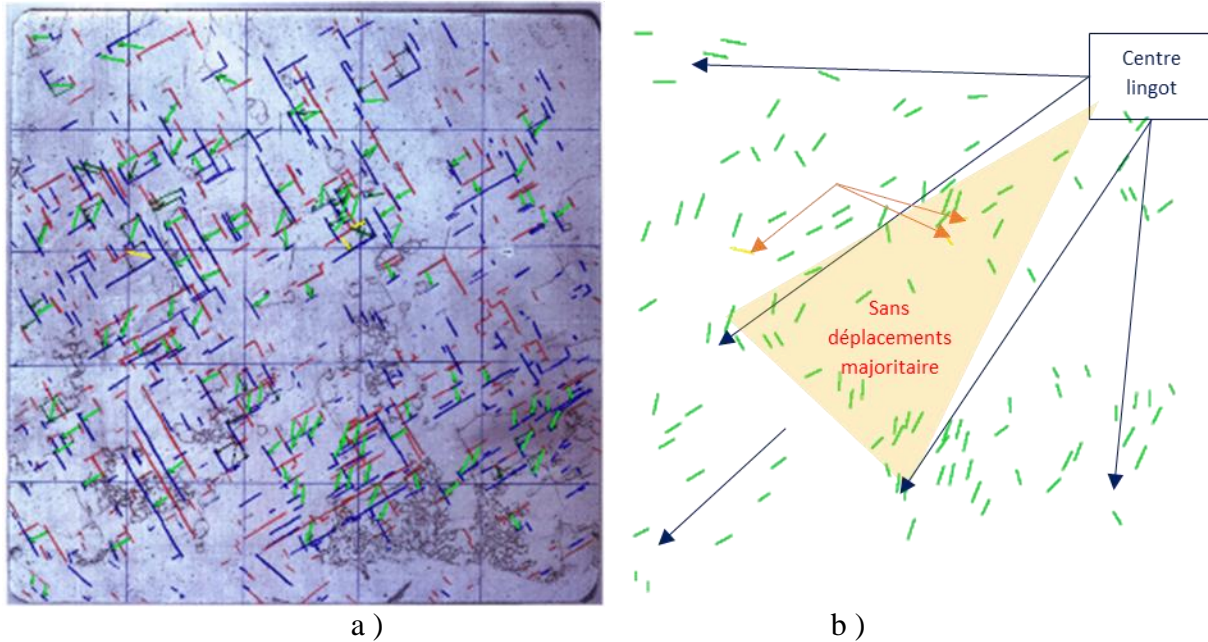


Figure 5. 4. Images scanner des plaques aux hauteurs $h = 82$ mm et $h = 89$ mm (micromacle en rouge et bleu respectivement)

Nous pourrions imaginer une situation particulière que nous illustrons sur la Figure 5. 5a. Dans le cas d'une épitaxie selon $[001]$, une macule $\Sigma 3$ (représentée en rouge) qui se propage dans le plan (111) voit son élargissement limité par les directions $\langle 011 \rangle$ et $\langle 101 \rangle$ (nouvelle largeur en bleu). Puisque l'élargissement n'est pas similaire à chaque extrémité, il ne semble pas que ce soient ces directions qui limitent leur élargissement, ou plus précisément pas aux deux extrémités.

Dans la Figure 5. 5b, le cas de nos micromacules est schématisé. Elles se propagent dans leur plan $\{111\}$ avec la hauteur. Par contre, l'élargissement des micromacules n'est plus limité par les 2 directions $[101]$, mais par une seule des directions. C'est-à-dire que la micromacle ne se propage pas dans une certaine zone par rapport au cas d'une épitaxie $[001]$ idéale. Cette zone est représentée par un triangle noir. Reste à déterminer quel mécanisme pourrait limiter leur expansion. D'après [Mendelson64], la prédominance de plans d'apparition est observée pour les fautes d'empilement (ou des micromacules) pour les plans qui forment le plus grand-angle avec l'interface solide-liquide (ou solide-gaz). En considérant la forme convexe de notre interface solide liquide, nous vérifions bien ce critère de sélection pour les deux plans sélectionnés du centre vers l'extérieur et du bas vers le haut. L'explication pour que les micromacules ne s'élargissent pas aux limites du triangle bordé des directions $[011]$ et $[101]$ pourrait provenir de la courbure de l'interface. Il semble qu'un mécanisme de compétition en interaction avec la courbure empêche le côté où la courbure du front est la plus faible de s'étendre radialement jusqu'aux directions $[110]$ comme schématisé sur la Figure 5. 5c&d. L'analyse précise de ce phénomène mériterait de plus ample investigations.

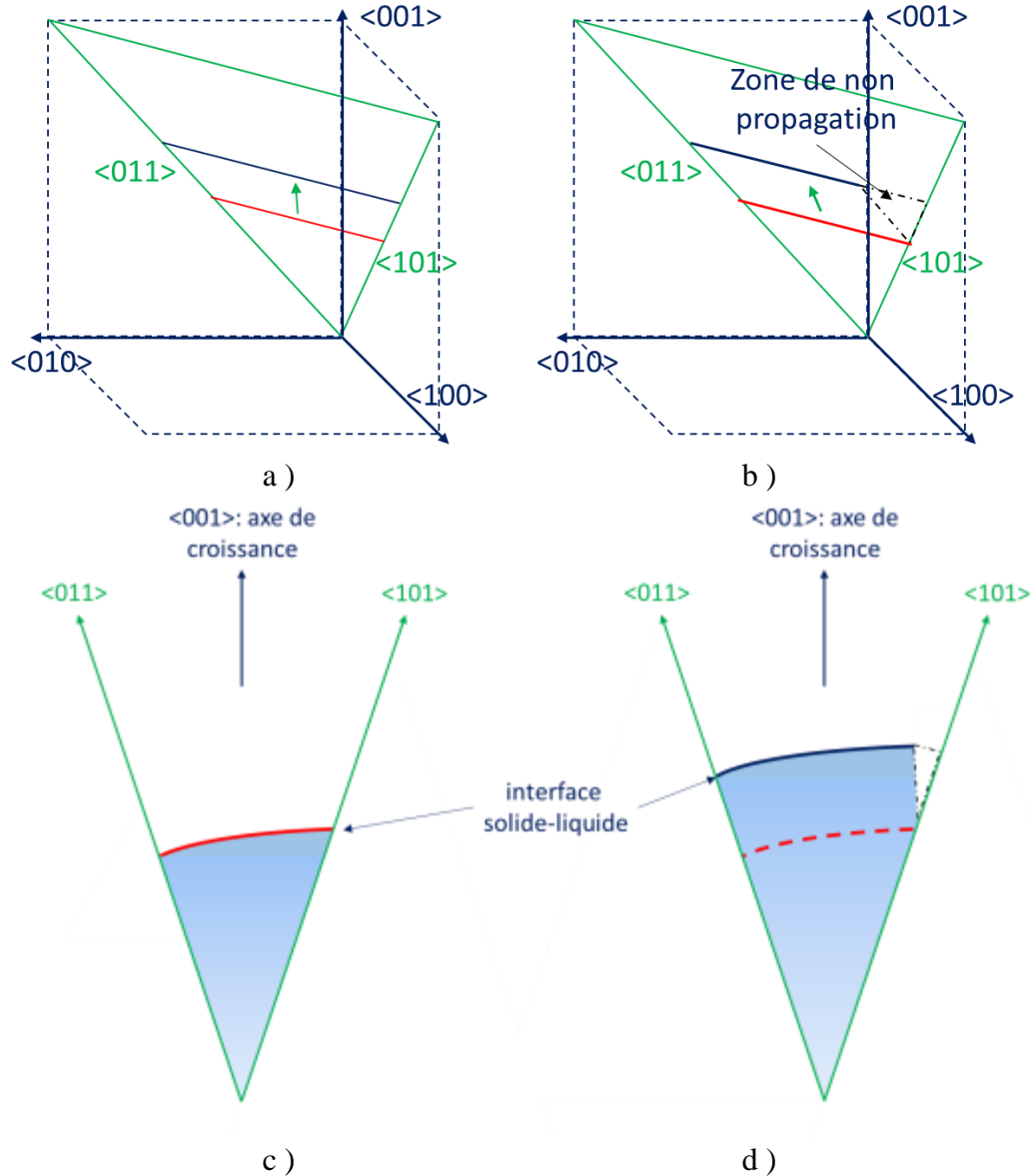


Figure 5. 5. Schéma de la propagation des micromacres. Les traits rouges représentent l'intersection de la micromacle avec la surface (001) du lingot à différentes hauteurs. Cas idéal: l'élargissement de la micromacle est limité par les directions $\langle 110 \rangle$ a) cas de notre lingot: l'élargissement est limité par une des directions $\langle 110 \rangle$ b). Schéma de la croissance d'une micromacle dans le plan (111 pour le cas b) c-d).

V.1.4.Interaction entre sous-joints et micromacres

Les directions de propagation des micromacres selon les plans $\{111\}$ diffèrent de la propagation des sous-joints de grains (sJ) qui est proche de la normale à l'interface. Cette différence amène à des interactions que nous tentons d'exploiter pour affiner en particulier notre compréhension de leur séquence d'apparition.

La disparition de la micromacle est le résultat le plus fréquent d'une interaction entre une micromacle et les domaines de sous-joints importants. Dans la Figure 5. 6a par exemple, le déplacement relatif de la micromacle dans l'épaisseur est de la droite vers la gauche. Au passage d'un domaine de sous-joints dense, des segments sont absents. Elle se retrouve donc divisée en

trois domaines qui continuent de se propager. Un deuxième type d'interaction observé mène à une réorganisation des dislocations du sous-joint.

Figure 5. 6b, un sous-grain interagit avec une micromacle. La flèche rouge indique la direction de décalage de la micromacle avec la hauteur. Les Figure 5. 6c&d montrent le sous-joint aux hauteurs 82 cm et 89 cm. Les flèches mettent en évidence le sous-joint et la micromacle qui interagissent. Cela permet de remarquer que dans la Figure 5. 6b la partie du sous-joint à droite de la micromacle est au-dessus de celle-ci contrairement à la partie gauche. En comparant la partie droite du sous-grain à sa partie gauche, l'effet de la traversée de la micromacle qui semble à ce moment servir d'obstacle peut être clarifié.

Tout d'abord, la structure du sous-joint n'est pas identique de chaque côté de la micromacle ce qui prouve une interaction entre ces deux défauts. La partie du sous-joint perpendiculaire à la micromacle est densifiée et alignée à la direction $\langle \bar{1}10 \rangle$ avant son passage à travers la micromacle. De plus, le mur inférieur du sous-grain dévie pendant la traversée de la micromacle montrant un possible glissement des dislocations dans la micromacle qui rapproche le plan de glissement de la direction de croissance (Figure 5. 3f). Pour les murs du sous grain parallèles à la micromacle, le sous-joint est dissocié au-dessus de la micromacle (partie de droite). Le sous-joint n'est plus une paroi unique, mais plusieurs parois successives. Cette interaction est donc soit source de formation de nouveaux murs de dislocations soit le passage du sous-joint dans la micromacle désordonne l'alignement des dislocations qui le composent. À cette échelle, il n'est pas possible de confirmer la conservation de la désorientation et une telle interaction n'a pas été observée par MET ni par topographie X.

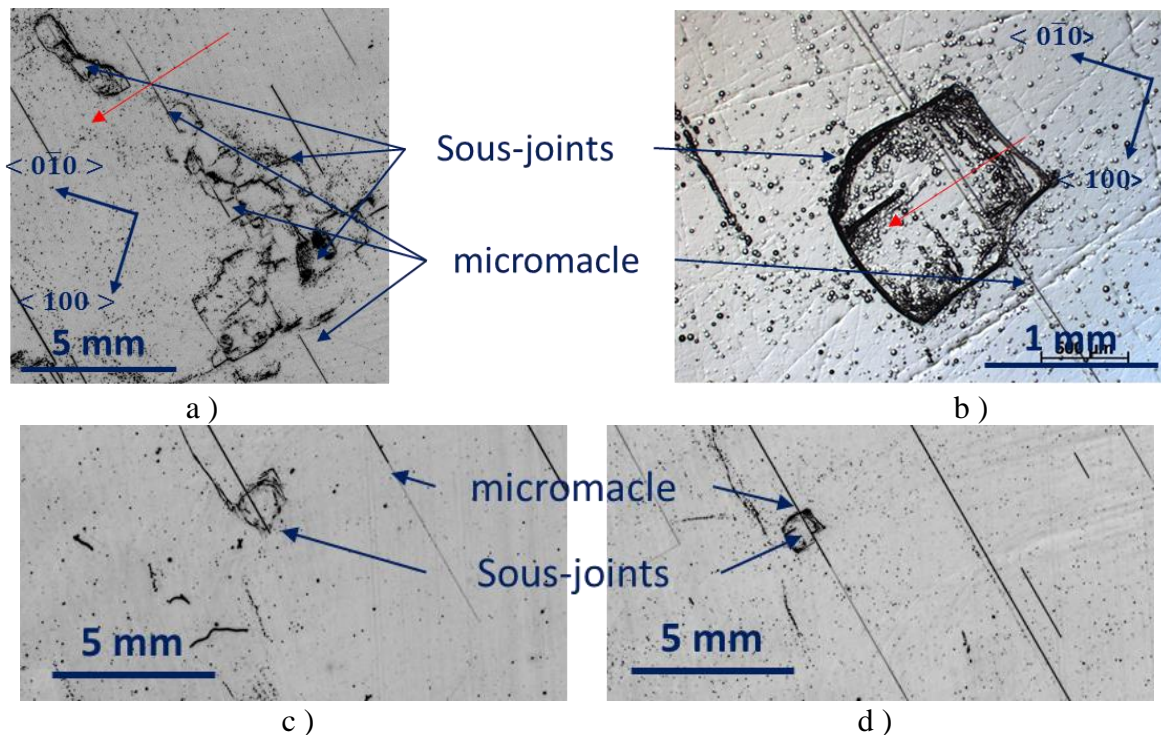


Figure 5. 6. Image de scan haute résolution d'une micromacle disparaissant partiellement en interagissant avec un sous-joint a) et image de microscopie optique d'une micromacle réorganisant un sous-joint b). Deux images scan haute résolution du sous-joints agrandi figure b aux hauteurs $h = 82$ cm c) et $h = 89$ cm.



b)

capturer du glissement provenant du cristal parfait, comme cela a été montré expérimentalement et par simulation [Chassagne11]. Les dislocations glissant dans le plan de macle peuvent être parfaites ($b=a/2\langle 110 \rangle$ ou partielles $b=a/6\langle 112 \rangle$).

Le glissement de dislocations partielles identiques dans la micromacle peut provoquer un changement d'épaisseur de la macle, comme par maclage mécanique. C'est-à-dire que bien que les micromacles soient des défauts de croissance leurs propriétés peuvent être changées localement par l'interaction avec des dislocations. Nous avons parfois observé des changements d'épaisseur des micromacles, mais ceux-ci restent très limités, et à l'échelle de leur propagation sur plusieurs mm, les macles ont généralement des épaisseurs constantes. Ce qui est en accord avec les quelques observations MET reportées ci-dessus et qui constituent des cas assez isolés. En général, les sections de macles isolées dans les lames MET ne comportent aucune dislocation, comme c'est le cas des figures 5.3b-d.

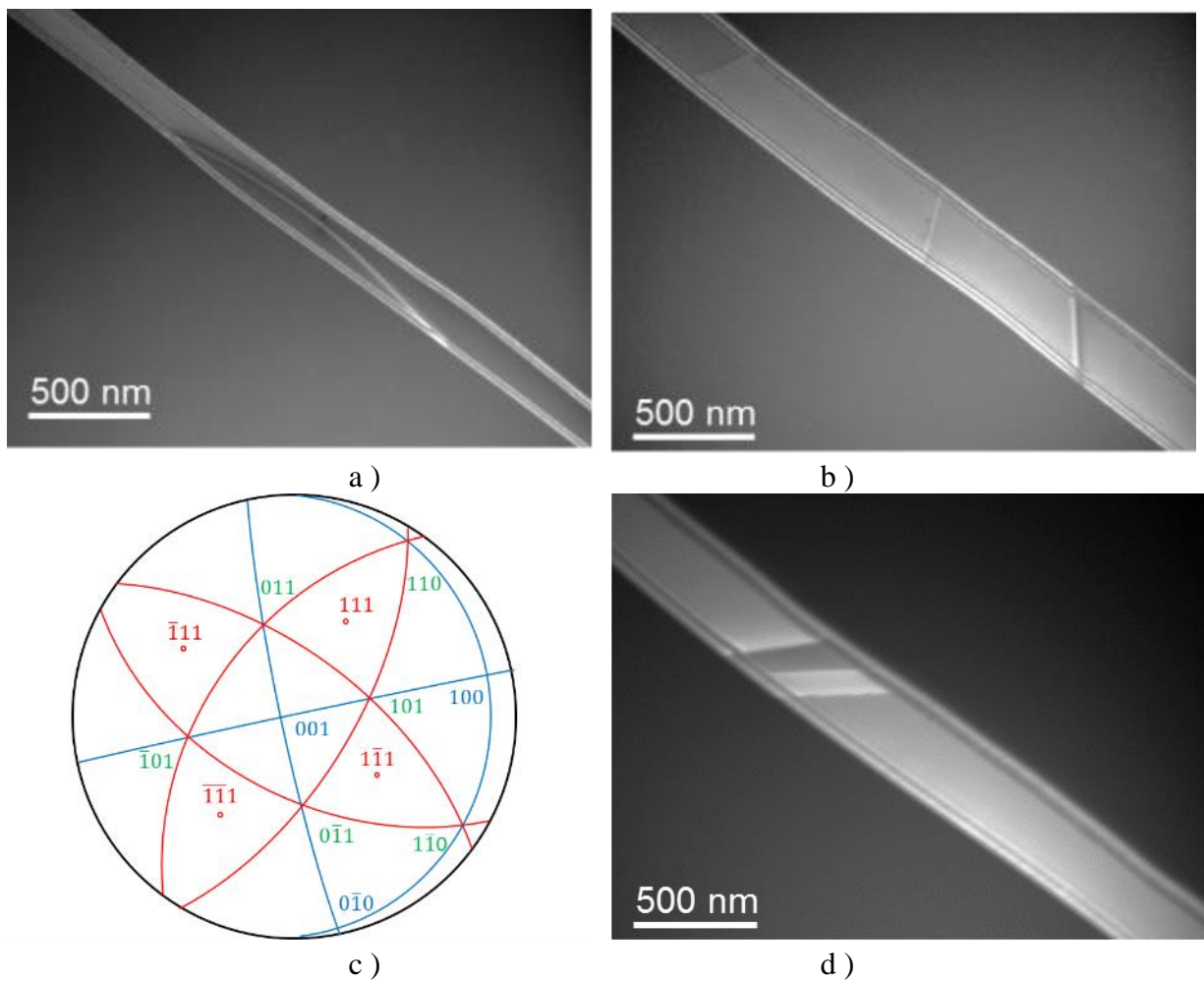


Figure 5. 8. Micrographies montrant différents types d'interaction de dislocations avec une macle parallèle aux plans $\{111\}$ de la matrice, et projection stéréo correspondant à la lame MET. Traversée d'une dislocation de la première paroi de la micromacle a) dislocations parfaites légèrement dissociées dans la micromacle b) projection stéréographique de la lame MET c) et dislocations partielles glissant dans la macle d)

V.1.6. Conclusion pour les micromacles

Pour conclure, les micromacles (et sans doute certaines fautes d'empilement observées dans la littérature) sont des macles d'épaisseur micrométrique s'étendant sur plusieurs centimètres carrés. Elles ne présentent que peu ou pas d'activité électrique. La germination et la propagation des micromacles dans le cristal sont liées à l'interface solide liquide. Le fait que les micromacles se créent comme défauts d'interface et ne sont pas générées mécaniquement indique qu'elles ne joueront pas un rôle de relaxation des contraintes thermomécaniques, notamment au refroidissement.

Toutefois, ce défaut interagit avec les dislocations et les sous-joints. Cette interaction peut provoquer une multiplication plus importante des dislocations ou un blocage de dislocations mobiles. Cependant, peu d'empilements ou d'alignements de dislocations sont visibles près des micromacles ce qui indique un effet mineur sur les dislocations. La faible présence de dislocations autour des micromacles explique aussi leur faible activité électrique. Leur interaction avec les sous-joints mène à deux cas observés : la disparition locale de la micromacle au passage au travers d'un sous-grain ou un changement très localisé de l'organisation des sous-joints sans multiplication évidente mais toute de même avec possibilité d'apparition de nouveaux murs de dislocations. Une hypothèse est que la nature de l'interaction peut être liée à la désorientation du sous-joint. Seuls les sous joints les moins désorientés, c'est à dire dont l'énergie serait plus faible que celle de la macle, seraient affectés. Les autres empêcheraient la propagation locale du domaine maculé. D'une façon générale, on peut conclure que, dans les lingots étudiés, les micromacles ne sont pas des défauts néfastes pour l'application solaire et interagissent peu avec les sous-joints.

V.2. Origine et comportement des dislocations

Dans cette partie, les dislocations du bruit de fond sont quantifiées à différentes hauteurs sur des plaques complètes. Pour cela nous reprenons la méthode utilisée pour quantifier les sJ dans le chapitre IV. Cela permet de suivre l'évolution de la densité de dislocations avec la hauteur dans différentes zones. Ensuite, la vitesse des dislocations est mesurée par microscopie en transmission *in-situ* pour observer les dislocations mobiles à haute température et sous contrainte et voir si les impuretés présentes dans le monolike sous forme de solution solide et de précipités modifient leur mobilité par rapport aux études effectuées sur du silicium Cz ou FZ.

V.2.1. Répartition spatiale des dislocations dans le lingot

V.2.1.1. Répartition spatiale des dislocations dans le lingot

De manière identique à la quantification de la longueur de sous-joints (chapitre IV.1.2.2.), nous avons exploité les figures d'attaque après polissage et attaque SIRTl pour déterminer la répartition spatiale des dislocations présentes hors des domaines de sous-joints. Dans un premier temps, la méthode de comptage est rappelée avec une présentation de sa limite ainsi que les méthodes pour la valider. Ensuite, la Figure 5. 9 montre des exemples des dislocations du bruit de fond observées sur les images scannées et l'évolution de la densité de figures d'attaque en fonction de la hauteur. Les cinq courbes bleues correspondent aux cinq zones allant du centre

($r = 2.2$ cm) au coin du lingot ($r = 19.7$ cm) et les courbes noires correspondent aux deux autres méthodes servant de contrôle. Enfin les résultats des deux plaques inférieurs sont présentés.

La division de l'image des plaques attaquées chimiquement et scannées en 25 zones est à nouveau utilisée. Sur chacune de ces zones, les figures d'attaque correspondant à des dislocations sont séparées automatiquement des sous-joints et des micromacles par un critère de taille (100 px) dans imageJ. Le processus et les images résultant de ce processus sont dans la partie IV.1.2.2.

La méthode permet une détection des dislocations isolées pour des densités de dislocations modérées ($< 10^5 \text{ cm}^{-2}$). Elle ne permet pas l'observation des densités dans le germe ($h = 7$ mm) et juste au-dessus ($h = 14$ mm). Les agglomérats de dislocations sont aussi détectés, mais comptés comme dislocations uniques. Ce procédé de comptage sous-estime le nombre de dislocations. Comme contrôle de cette méthode, un comptage manuel de la densité de dislocations est effectué sur une zone de $200 \times 200 \mu\text{m}$ au rayon 5 cm pour chaque hauteur. De plus, les résultats de densité obtenus par [Amaral De Oliveira16] dans la brique D à l'aide de topographie aux rayons X sont aussi montrés.

Les densités de dislocations avec le comptage manuel et le comptage automatisé montrent les mêmes variations. Un facteur 10 entre les 2 méthodes est cependant observable. De même, la topographie donne à un comportement similaire avec un facteur 5 par rapport au comptage automatisé. Cela valide le fait que le comptage automatisé représente bien les évolutions de la densité de dislocations, tout en sous-estimant la densité réelle. Dans la suite, seuls les résultats par la méthode automatique sont commentés.

La densité de dislocations varie uniquement sur un ordre de grandeur entre $[0.5 ; 5] \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$. A toutes les positions radiales, elle est maximale au début de la croissance. Puis, elle décroît d'un demi-ordre de grandeur avec la hauteur jusqu'à son minimum à $h = 82$ cm. Ensuite, elle croît rapidement jusqu'à 110 cm puis croît doucement et finalement décroît en haut de lingot quand la surface est presque couverte de sous-joints de grains.

De même, pour chaque hauteur, la densité suit une tendance. Elle diminue depuis son maximum au centre ($r = 2.2$ cm), atteint son minimum au rayon 11 cm puis croît à nouveau au rayon 15,3 cm. Le coin (19,7 cm) ne suit pas cette évolution à cause du grain parasite mentionné au chapitre précédent (V.1.2) qui a peu de défauts et diminue donc la densité dans la zone.

Cette distribution radiale en V dans notre brique implique une distribution en W dans le lingot qui est une distribution des dislocations observée dans les lingots Czochralski [Rudolph16].

La densité n'est pas mesurable dans les deux plaques basses : germe ($h = 7$ mm) et début de croissance ($h = 14$ mm) avec la méthode automatique. Elle nécessite un agrandissement plus important pour accéder à la densité de dislocations qui est comptée manuellement sur des images au microscope optique. Dans le germe, la densité est de $2,5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$. Au début de la reprise, la densité est inhomogène. Elle augmente de $4 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ au coin ($r = 19,7$ mm) jusqu'à 10^4 cm^{-2} au centre ($r = 2,2$ cm). Les dislocations ont une organisation cellulaire. Dans le germe, le diamètre des cellules est de $80 \mu\text{m}$ puis croît avec la hauteur jusqu'à $h = 82$ cm (Figure 5. 9a,b) puis décroît légèrement avec l'augmentation de la densité (Figure 5. 9c).

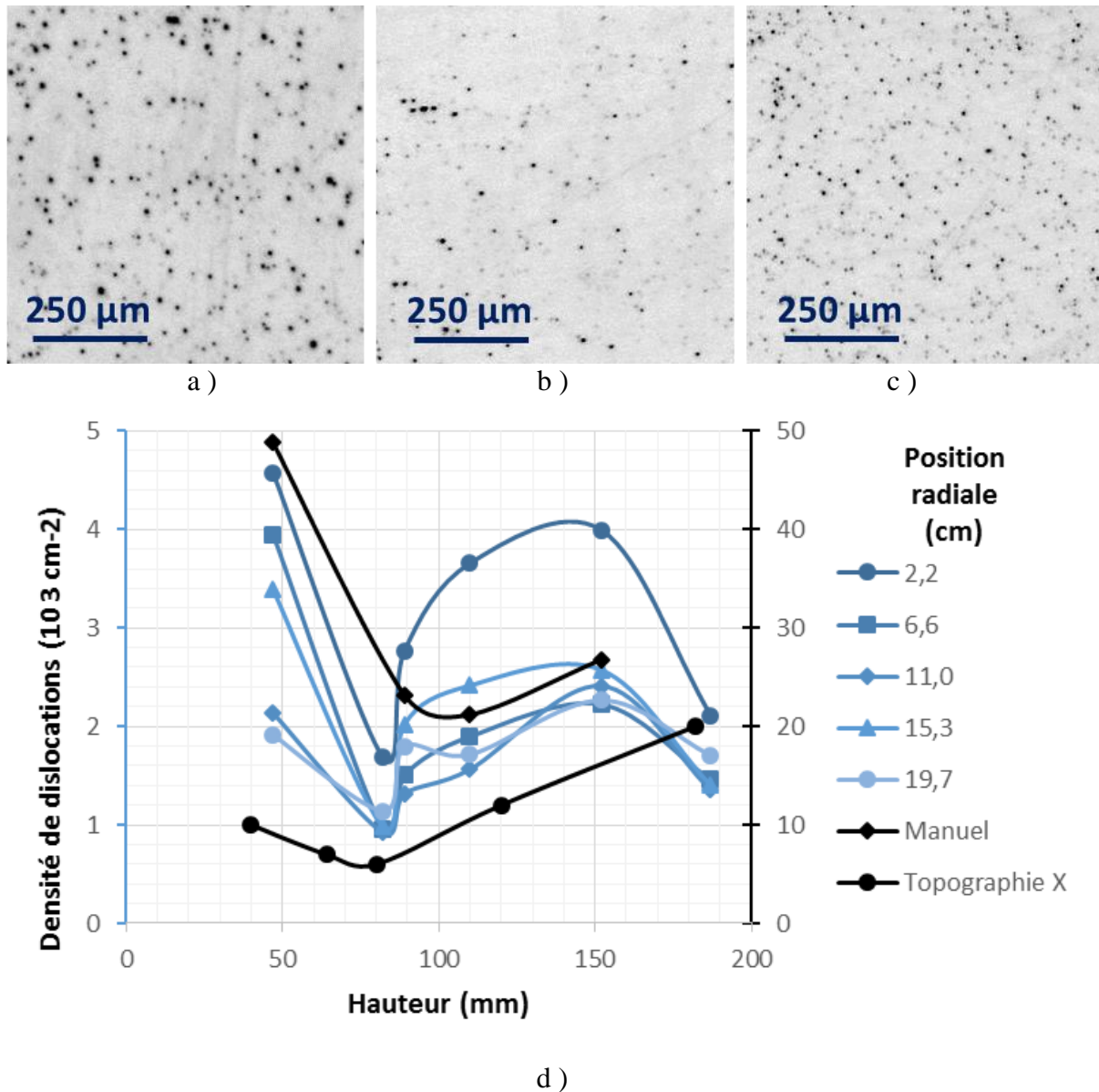


Figure 5. 9. Images des dislocations au scanner optique à 3 hauteurs différentes: 47 mm a), 82 mm b), 152 mm c) et graphe de la densité de dislocations en fonction de la hauteur pour différentes positions radiales. Les courbes bleues et noires correspondent aux échelles de gauche et de droite respectivement. L'échelle de droite (noir) est dix fois supérieure à celle de gauche. Résultats de topographie X extraits de [Amaral De Oliveira16] d)

Dans la tranche $h = 7 \text{ mm}$, la densité est homogène sur toute la surface à d'une délimitation nette entre 2 parties du germe (Figure 5. 10). Cette démarcation est aussi visible en PL (non montré) montrant un changement abrupt de la concentration en impuretés dopantes. Or le seul changement abrupt de chimie est entre le germe et la croissance. Le coin bas gauche correspond donc à une partie fondue et resolidifiée : la partie croissance. Cette démarcation consiste en une forte diminution de la densité de figures d'attaque et passe de $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ à $2,5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ dans le reste du germe

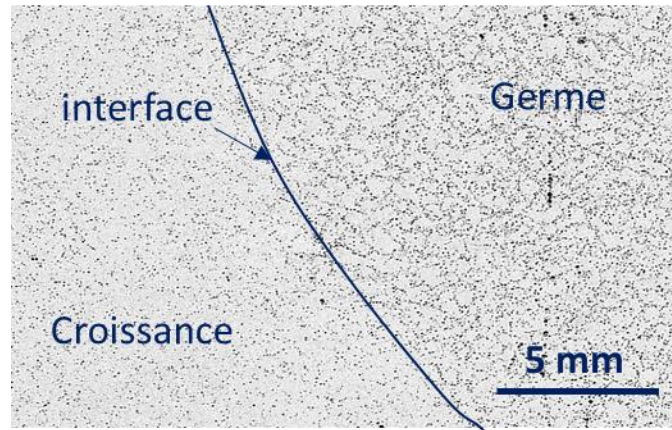


Figure 5. 10. Image scannée du germe ($h = 7 \text{ mm}$) à la jonction entre le germe et le début de la croissance du lingot à la hauteur $h = 7 \text{ mm}$ au coin du lingot.

V.2.1.2. Discussion sur l'origine de la répartition spatiale des dislocations

Trois techniques de mesure ont été utilisées pour évaluer la densité de dislocations dans le lingot. La technique automatisée sur les zones de comptage de notre lingot (Fig. 5.2) permet d'obtenir un comportement semblable aux comptages manuels. Toutefois, il conduit à une sous-estimation d'un ordre de grandeur de la densité de dislocations. De même, la densité de dislocations mesurée par [Amaral De Oliveira16] en mesurant la longueur de dislocations visible sur des échantillons de topographie X pour une autre brique du même lingot montre une évolution identique à notre mesure automatique malgré une densité mesurée plus importante. C'est-à-dire que la densité de dislocations est comprise entre $6 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ et $2 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ et commence par une diminution suivie d'une augmentation.

Le comptage automatique donne accès à la tendance de la densité de dislocations en la sous-estimant. Cependant elle permet un gain de temps important et de couvrir des surfaces plus importantes que les comptages manuels ou par topographie aux rayons X.

Le changement abrupt de densité de dislocations entre le germe et le lingot a déjà été observé (Figure 5. 10) dans des lingots monolike par [Ekstrøm15;Miyamura14]. Ekstrom explique la diminution par une recombinaison des dislocations sous l'interface solide liquide et justifie la diminution abrupte par le délai entre fin de fusion et début de cristallisation laissant un temps plus important pour la recombinaison.

Une autre explication peut provenir de la différence de composition chimique entre le germe et la partie croissance. En effet, la concentration en oxygène passe de $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ à $1,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (soit un écart de $-6,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) et la concentration en carbone de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ à $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ($+2,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). Cette différence de composition peut induire une différence de densité de dislocations par deux phénomènes différents :

1. La densité moyenne dans le germe (10^5 cm^{-2}) est atteinte pendant la fusion et le changement de composition empêche le déplacement des dislocations [Krause16]. Nous verrons que cette hypothèse est contredite par nos mesures de mobilité de dislocations (§V.4.2).
2. Une différence de paramètres de mailles est induite ce qui agit comme barrière pour les dislocations du germe. En effet, avec les facteurs d'expansion de l'oxygène

$(4,4 \times 10^{-24} \text{ cm}^{-3})$ [Windisch90] et du carbone $(-6,5 \times 10^{-24} \text{ cm}^{-3})$ [Baker68], une différence de paramètre de maille de $5 \times 10^{-4}\%$ est obtenue, ce qui correspond avec un vecteur de Burgers de 0,384 nm à une différence de densité de dislocations de $1,5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$. Ce changement abrupte de la densité de dislocations par des éléments chimiques a été observé par [Taishi05] pour différentes concentrations de bore dans le germe et dans la croissance.

Or la transition observée est de l'ordre de 10^5 cm^{-2} . Plus d'investigations sont nécessaires pour conclure à ce sujet.

La deuxième décroissance peut être expliquée par une disparition des dislocations plus importantes que leur multiplication par les contraintes. Trois mécanismes mènent à la disparition de dislocations :

- Annihilation de deux dislocations de vecteurs opposés [Benz79]
- Interaction de deux dislocations pour en former une nouvelle [Taishi05]
- Sorti des dislocations du cristal par une surface [Yip76]. Ces surfaces peuvent correspondre aux bords du lingot ou aux joints symétriques (l'intégration dans les sous-joints observée dans le chapitre IV n'est pas prise en compte).

Dans le dernier cas, la diminution dépend de la distance avec une surface, de la position des plans de glissement permettant aux dislocations de sortir du cristal et de la hauteur. Avec ce phénomène, la diminution est plus lente. Or, dans notre cas, la densité de dislocations étant homogène, dont ce mécanisme n'est donc pas prédominant. De plus, cette distribution homogène montre que la multiplication des dislocations ne se fait pas uniquement dans le germe. En effet, si la multiplication se faisant uniquement dans le germe, la densité au centre de notre brique serait nulle à partir de quelques centimètres de croissance.

Ensuite, l'augmentation de la densité au-dessus de $h = 82 \text{ mm}$ est compatible pour une multiplication proche de l'interface solide liquide avec l'augmentation de la contrainte avec la hauteur calculée dans le chapitre III et par [Gao13]. En effet, dans le chapitre III, nous avons vu que la contrainte augmente avec la hauteur solide. De même, [Gao13], avec une simulation de Alexander et Hassen Sumino (AHS), montrent que la densité de dislocations peut évoluer avec la hauteur au carré ou à la puissance quatre. Ce qui est supérieur au doublement de la densité observée dans notre cas.

Dans l'analyse ci-dessus, l'influence des contraintes thermomécaniques pendant le refroidissement n'est pas prise en compte. Cette hypothèse paraît tout de même la plus convaincante. En effet, nos observations montrent un bon accord avec la disposition des contraintes en fin de solidification (Figure 5. 11a) et la densité de dislocations finale (Figure 5. 11b) calculées par [Chen10] avec un modèle AHS au cours de la solidification et du refroidissement d'un lingot. Dans ce travail, la densité de dislocations commence par décroître puis croît avec la hauteur de lingot. De plus, les variations radiales de densités sont faibles ce qui est aussi le cas dans notre brique. Les seules différences sont :

1. la position du minimum qui est à mi-hauteur dans la simulation (figure 5.11b) alors qu'elle est à un tiers de hauteur dans nos mesures ;
2. ainsi que des dislocations moins grande quantité dans notre lingot. Cependant ces différences sont facilement justifiables par la différence entre les fours et les cycles thermiques utilisés.

Enfin, l'importante densité de dislocations dans le germe n'est pas expliquée par la simulation de [Chen10] pour un cycle de solidification mc-Si. L'importante densité de dislocations trouvée dans le germe provient possiblement des parties du cycle non simulées : la chauffe et la fusion. Hors, dans le chapitre III, nous avons vu que les contraintes maximales de Von Mises en appliquant des conditions aux limites identiques à [Chen10] sont inférieures (6,5 MPa) à celles obtenues en fin de solidification (15 MPa). Cela implique que le germe subit des conditions aux limites provoquant des contraintes importantes dans tout le germe comme la liaison mécanique de la charge avec le germe qui mène à des contraintes allant de 12 à 19 MPa dans la majorité du germe.

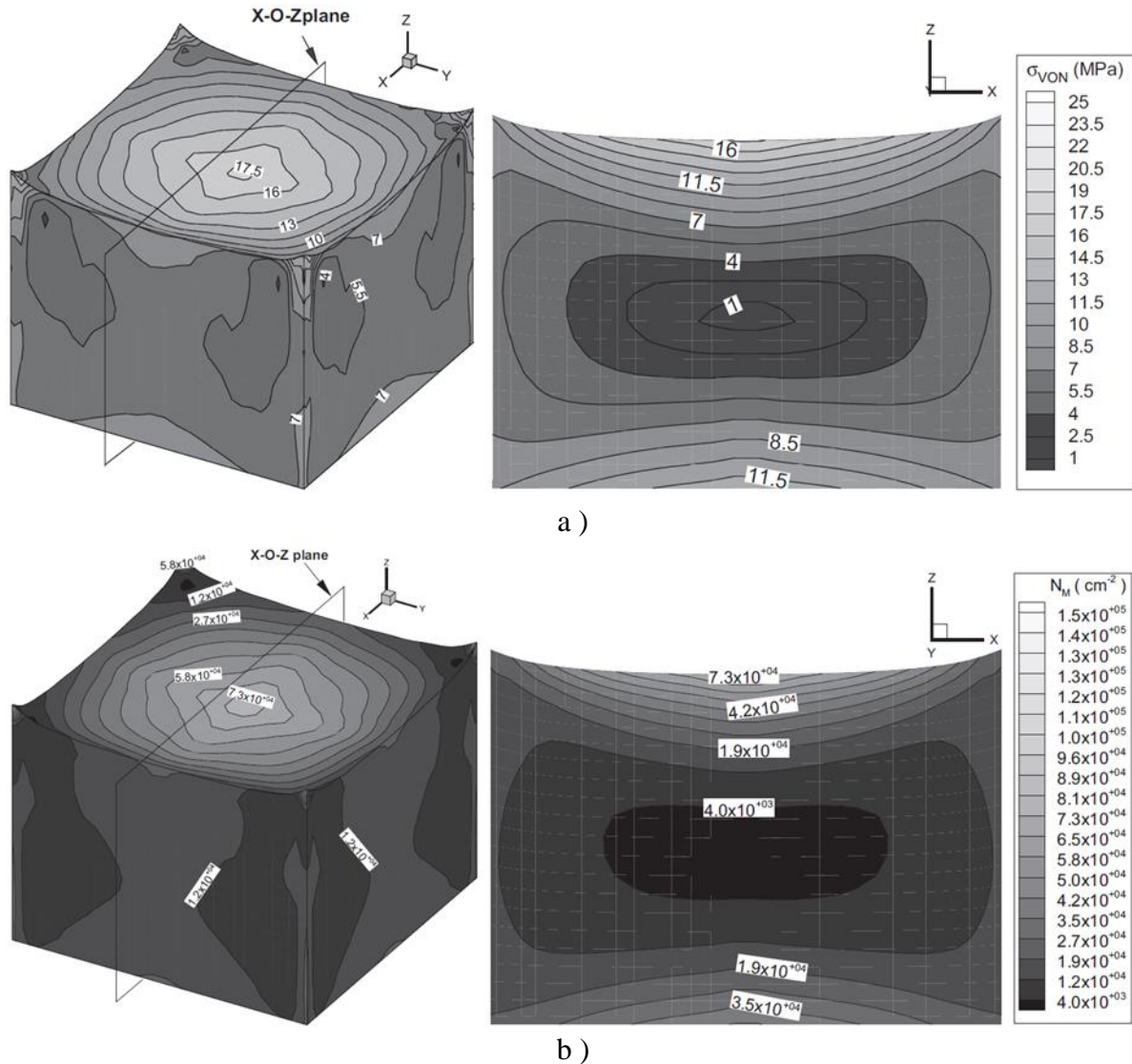


Figure 5. 11. Disposition des contraintes de Von Mises calculées par Chen 2010 en considérant toutes les surfaces du lingot libres de se déformer a) et densité de dislocations pour les mêmes conditions b)

Le moment où la densité de dislocations se fige dans le lingot pendant le refroidissement reste inconnu. [Dadzis16] identifie celui-ci entre 1100 °C et 750°C. Cependant, les tests de déformation d'échantillons monolike à 900°C montrent une dislocation alignée dans le plan de

glissement. Or, nous avons observé ainsi que [Amaral De Oliveira16] par rayonnement synchrotron une organisation cellulaire des dislocations incompatible avec une déformation à 900°C. La densité finale des dislocations apparaît donc au début du refroidissement quand la température est proche de 1300°C

Pour conclure, la densité de dislocations dans la partie croissance du lingot montre un excellent accord avec la densité de dislocations calculées par [Chen10] au cours du refroidissement.

La décroissance abrupte de la densité de dislocations entre le germe et la croissance ne peut être expliquée que par une génération importante de dislocations dans le germe au cours de la phase de chauffe et/ou de fusion par des interactions mécaniques avec d'autres éléments (creuset, autres germes et charge de silicium) en plus des contraintes thermiques. Ensuite, cette densité n'est pas propagée pendant la croissance à cause de la différence de chimie.

V.2.2.Effet des impuretés et de la vitesse des dislocations sous contraintes

Dans cette partie, l'effet des impuretés présentes dans le lingot sur la vitesse des dislocations est étudié. Les impuretés O et C dissoutes ont été quantifiées par l'analyse de l'absorption infra rouge à transformée de Fourier (FTIR) dans la brique SUSI 81 B qui a servi pour réaliser les échantillons EBSD (voir chapitre II. 2.4 Figure 2.7). La répartition des impuretés Oi et Cs en fonction de la hauteur de ce lingot est similaire à celle présentée par [Amaral De Oliveira16] avec une décroissance de la concentration en oxygène à partir du germe où la concentration est de l'ordre de 10^{18} at/cm^3 et pour le carbone une croissance avec la hauteur similaire à celle observée dans le multi cristallin [Jiptner14] avec un palier lorsque la hauteur du lingot est supérieure à 150 mm. La valeur atteinte au palier est proche de la solubilité maximale du carbone substitutionnel estimée par Durand ($> 4.5 \times 10^{17} \text{ at/cm}^3$ [Durand99]). On s'attend donc à avoir des précipités de SiC au-dessus de cette hauteur.

Nous avons sélectionné des échantillons de part et d'autre de cette hauteur critique pour le carbone (h= 89 mm et 152 mm) pour être contraints et observés *in-situ* par microscopie en transmission dans l'objectif de quantifier les mobilités des dislocations dans notre matériau. Les concentrations en oxygène interstitiel (Oi) et carbone substitutionnel (Cs) des échantillons sélectionnés sont présentées dans le tableau 5.2 ci-dessous :

Tableau 5. 2: Concentrations en impuretés aux deux hauteurs sélectionnées

hauteur (mm)	[Oi] at/cm ³	[Cs] at/cm ³
89	7.62×10^{16}	3.68×10^{17}
154	5.02×10^{16}	5.23×10^{17}

En ce qui concerne l'azote, on considère dans cette section que le bain liquide est sursaturé, à une valeur inconnue, sous l'effet combiné du contact entre le bain liquide et le revêtement de nitrure, d'une part, et de la ségrégation de l'azote à l'interface solide/liquide, d'autre part. Nous tenterons donc de déterminer l'effet des précipités de nitrure de silicium (azote non dissous) sur cette mobilité.

Le lingot d'intérêt est le même lingot que pour les analyses de défauts. Par contre, la brique étant déjà découpée en plaques, les analyses chimiques sont effectuées sur la brique

adjacente. Par symétrie, les concentrations d'impuretés sont supposées identiques dans les plaques.

V.2.2.1. *Déformation in-situ, mobilité des dislocations*

Pour mesurer les vitesses des dislocations, des lames MET réalisées avec la méthode présentée dans le chapitre II sont prélevées aux hauteurs précédentes (89 et 154 mm). Elles sont ensuite déformées en traction à haute température et sous contraintes. Les lames extraites contiennent en général peu ou pas de dislocations. Pour éviter une rupture fragile liée à la nucléation des premières dislocations, il est nécessaire de monter en température pour surmonter la contrainte de nucléation des premières dislocations sans casser le silicium. Cette étape est critique, car la moindre contrainte appliquée sur la lame avant d'arriver à une température importante ($> 900^{\circ}\text{C}$) mène à sa rupture. Cette difficulté est l'obstacle principal à la réalisation de ces manipulations de traction et nous avons dû modifier le procédé de traction. En effet, la méthode classique consiste à coller l'échantillon à déformer sur une grille (figure 5.12) a conduit à une casse prématurée quasi systématique. Cette grille est composée de deux trous circulaires correspondants aux mords du porte-objet de traction et d'un passage central pour le faisceau électronique.

Les premières expériences ont été réalisées avec une grille en cuivre, mais la faible tenue mécanique du cuivre à haute température ($t_f \approx 1080^{\circ}\text{C}$) et sa possible diffusion dans le Si nous ont incité à utiliser des grilles en Ta ou Mo.

Or, l'expansion thermique du tantale ($6,4 \times 10^6 \text{ K}^{-1}$) composant la grille est plus importante que celle du silicium ($2,6 \times 10^6 \text{ K}^{-1}$). Durant la montée en température, la dilatation du tantale menait à la fracture de l'échantillon de silicium. L'utilisation du Mo, plus rigide était évidemment encore plus défavorable. Le protocole a été modifié pour éviter ce problème en coupant la grille au niveau du passage du faisceau et en collant l'échantillon sur les 2 morceaux directement dans le porte-objet.

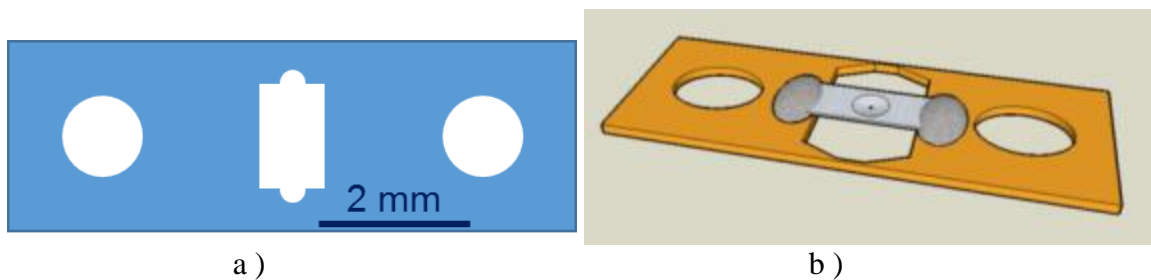


Figure 5. 12. a) Schéma d'une grille de traction pour le porte-objet présenté chapitre II. b) Vue schématique d'un échantillon de Si aminci en son centre et collé avec un ciment haute température sur une grille de traction.

Une fois les premières dislocations initiées, la suite de la manipulation est enregistrée par l'intermédiaire d'une caméra CCD (Mega View 3, de SIS) pilotée par le logiciel ITEM. Les images sont acquises à environ 22-24 images/seconde. Comme l'acquisition vidéo se fait à 25 images/sec, certaines images sont l'agrégat d'une image et celle qui suit.

La température est abaissée par paliers en contrôlant la puissance injectée dans les résistances du porte-objet. Lorsque le mouvement des dislocations ralentit et s'arrête, on contraint

à nouveau l'échantillon. Lorsque la température devient trop basse (dans notre cas $\approx 600^\circ\text{C}$), les dislocations se bloquent dans une vallée de Peierls et la contrainte appliquée devient trop forte (Figure 5. 17 par exemple) ce qui entraîne la rupture de l'échantillon.

Les séquences sont ensuite analysées (par paliers de température notamment) comme décrit ci-dessous.

Dans un premier temps, une projection stéréographique représentant l'échantillon sous traction est réalisée à partir des diagrammes de diffraction acquis pendant l'essai (Figure 5. 13). Cette projection a une précision de l'ordre de 2° (cette relative imprécision est due à la persistance des taches de diffraction autour de l'angle de Bragg – [Williams08]).

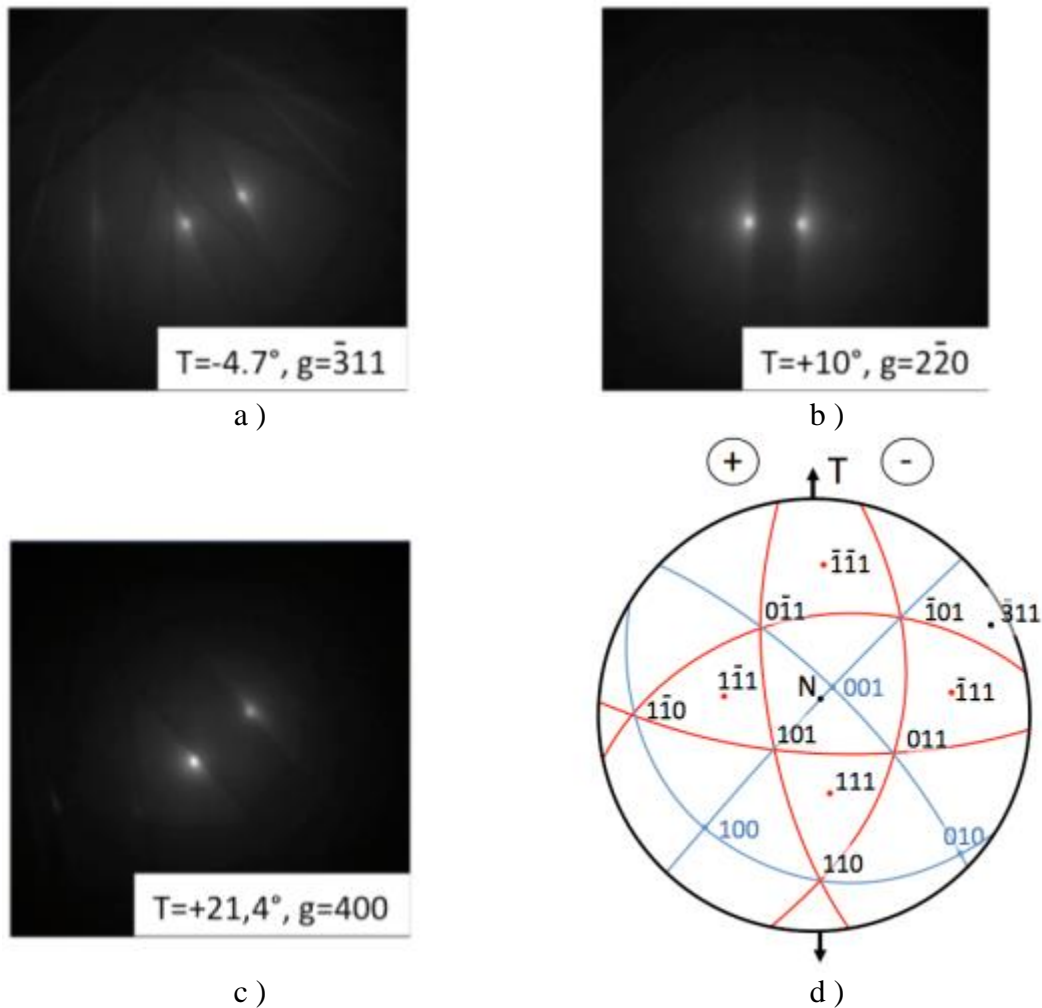


Figure 5. 13. a-c) Diagrammes de diffraction en deux ondes acquis pendant une expérience de traction in-situ et d) projection stéréographique correspondante de la lame MET. Sur a-c), T représente l'inclinaison de la lame pour obtenir l'orientation en deux ondes. Sur d), T représente l'axe de traction du porte –objet, qui est également l'axe de tilt (inclinaison). Sur cette orientation, la normale de la lame (N) est proche de $[001]$, l'axe de traction proche de $[110]$

A partir de la projection stéréographique ainsi réalisée, on peut déterminer les facteurs de Schmid des différents systèmes de glissement potentiels. Ici, on a quatre plans de type $\{111\}$

contenant chacun trois vecteurs de Burgers de type $a/2[110]$. Nous n'avons pas quantifié les systèmes de glissement impliquant des dislocations partielles $a/6[112]$ puisque aucune n'a été observée. Les systèmes impliquant les plans (1-11) et (-111) ne sont pas reportés, leur angle avec l'axe de traction étant proche de 90° (cosinus proche de 0). Les autres facteurs de Schmid sont reportés dans le tableau suivant:

Tableau 5. 3: Facteurs de Schmid correspondant à l'orientation de l'expérience in-situ de projection stéréographique précédente

Plan/vecteur de Burgers	Angle de la normale du plan/axe de traction (degrés)	Angle du vecteur de Burgers/axe de traction (degrés)	Facteur de Schmid
$\bar{1}\bar{1}1/101$	25	70	0,31
$\bar{1}\bar{1}\bar{1}/011$	25	68	0,34
$\bar{1}\bar{1}1/1\bar{1}0$	25	89	0,016
$111/1\bar{1}0$	47	89	0,012
$111/0\bar{1}1$	47	50	0,44
$111/\bar{1}01$	47	53	0,41

Ce tableau montre que les systèmes de glissement les plus probables sont ceux impliquant les vecteurs de Burgers de direction $[0\bar{1}1]$ et $[\bar{1}01]$ sur le plan (111). Comme indiqué plus haut, ces valeurs sont peu précises (puisque la détermination angulaire de la projection stéréographique est de l'ordre de 2°), mais indiquent rapidement les systèmes favorisés par un axe de traction donné. Il est à noter que nous avons changé légèrement les orientations de lames initiales (strictement $[001]$) pour nous décaler d'un axe de zone cristallographique. Le but était de favoriser un système de glissement et aussi d'obtenir de meilleures conditions d'imagerie. En effet, il est préférable de pouvoir activer un seul vecteur de diffraction à la fois, ce qui n'est pas possible avec un porte-objet à un seul axe de tilt et une orientation où les axes de zone sont alignés avec ceux du microscope (une configuration favorable à la haute résolution, mais pas à la microscopie conventionnelle).

Les images obtenues pendant l'expérience de traction (images fixes ou vidéo), permettent d'obtenir plusieurs informations sur les dislocations mobiles :

- la trace correspondant à leur plan de glissement,
- leur vecteur de Burgers,
- la contrainte résolue dans le plan de glissement en mesurant le rayon de courbure des parties arrondies,
- leur mobilité à une température et contrainte données,
- l'épaisseur locale de la lame MET.

Dans ce qui suit, nous ne montrons que des séquences capturées à $T=760^\circ\text{C}$ pour des éprouvettes de Si extraites à une hauteur de 152 mm dans la brique A de SUSI 81. En effet, ces séquences sont celles où les dislocations ont les mobilités les plus faibles et où l'effet de la contrainte de Peierls (visible sur les segments de dislocations à caractère vis et 60°) est la plus

évidente (voir Figures. 5.13-5.16). Aux plus hautes températures, les dislocations mobiles sont semblables à celles que l'on trouve dans les métaux cubiques face centrées tels le cuivre ou le nickel: sans caractère marqué et avec une mobilité forte (ce qui, aux contraintes où nous avons travaillé, rend leur capture sur vidéo moins facile).

Pour améliorer le contraste initial (faible comme on peut le voir sur les Fig. 5.14a et b) et faire ressortir les dislocations mobiles, on soustrait le bruit de fond en superposant deux images inversées (Fig. 5.13c) (opération faite sous Photoshop ou Gimp).

La Figure 5. 14 montre des positions successives d'une dislocation qui se déplace sous contrainte à 760°C. Les images a et b) sont des captures d'écran non modifiées où on peut voir les positions prises à un instant t_0 arbitrairement choisi et 2,18 secondes plus tard. Pendant ce laps de temps, la dislocation parcourt 2,83 microns, soit une vitesse de 1,3 $\mu\text{m/s}$.

Sur ces images, on peut aussi noter que la dislocation se déplace sur un plan de glissement unique, marqué par ses traces de glissement (soulignées en pointillés sur l'image c)) et qui correspondent à l'intersection du plan de glissement cristallographique et des surfaces de la lame MET. Comme les rotations sont corrigées sur le JEOL 2010 du laboratoire, l'axe de traction est vertical sur les images, à tous les grossissements utilisés. On peut donc aussi directement comparer l'inclinaison des traces de glissement par rapport à l'axe de traction sur la projection stéréographique correspondante. Ici, ces traces correspondent au plan (111), ce qui est en phase avec les calculs de facteur de Schmid.

Les vecteurs de Burgers possibles dans ce plan ont les directions [1-10], [0-11] et [-101]. Les plus probables, si on se réfère aux facteurs de Schmid, sont les deux derniers. Sur la Figure 5. 14d, on peut clairement voir que la dislocation se déplace en maintenant une portion significative de sa ligne parallèle à la direction vis [-101], ce qui est caractéristique d'un mouvement dans un potentiel de type Peierls. En fin de mouvement, on voit également qu'un segment de la dislocation s'allonge selon l'autre direction sensible à ce potentiel: 60° de la direction vis, soit [1-10]. Cette observation sera reprise plus tard (Figure 5. 15).

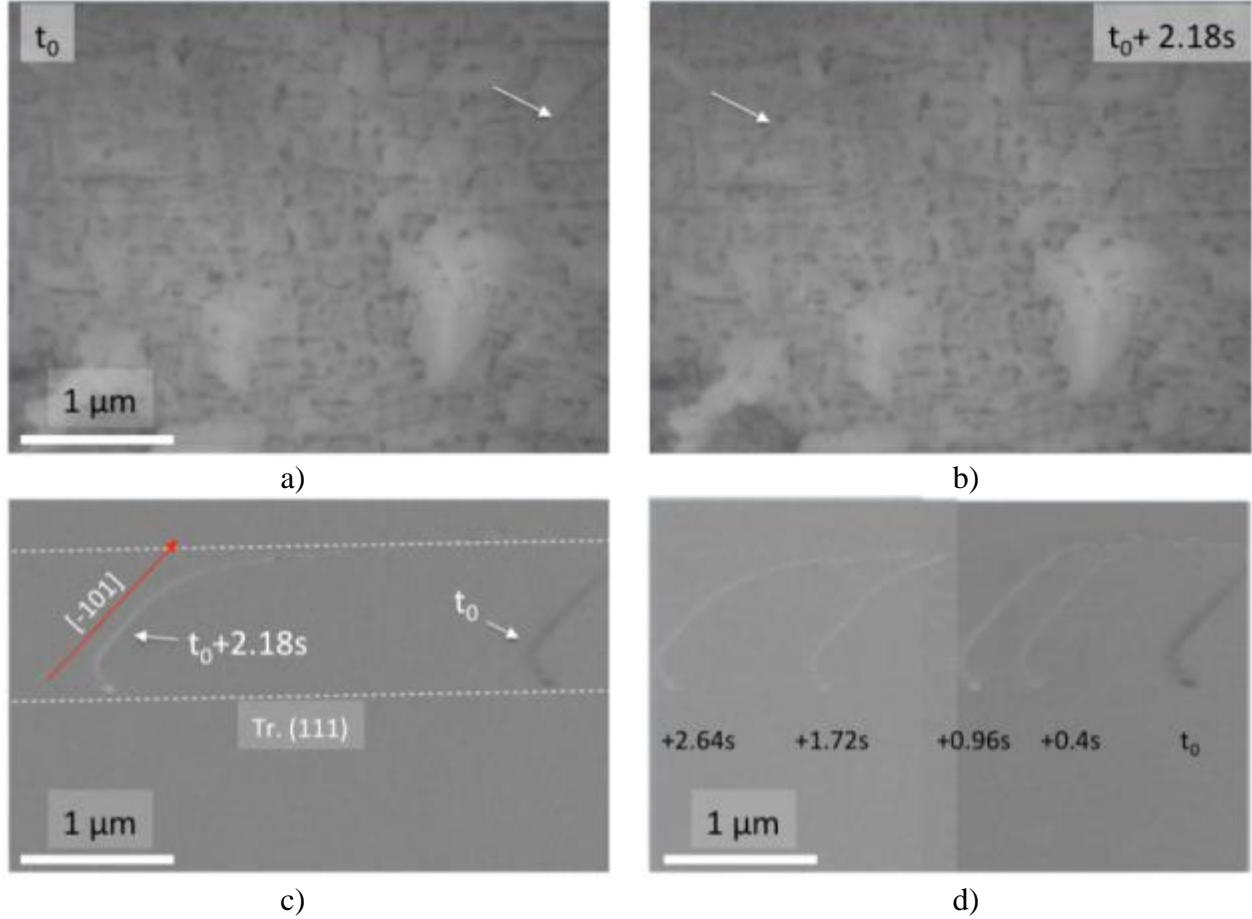


Figure 5. 14. Images extraites d'une séquence vidéo acquise à 760°C où une seule dislocation (flèche blanche) se déplace de la droite vers la gauche a-b), image superposée des positions initiale (t_0) et à $t_0+2,18s$ c), image superposée de la position initiale (t_0) et de 4 positions suivantes d). La trace du plan de glissement (111) est indiquée sur c). Noter l'alignement de la dislocation avec la direction $[-101]$ (déterminée à partir de la projection stéréographique correspondante). Le vecteur diffraction utilisé est $\vec{g} = \langle \bar{3}11 \rangle$.

Sur les parties arrondies des dislocations (autour de la direction coin), on peut mesurer un rayon de courbure R_c , qui permet d'accéder à la contrainte résolue par l'intermédiaire de la formule [Caillard13;Couret93;Louchet93] :

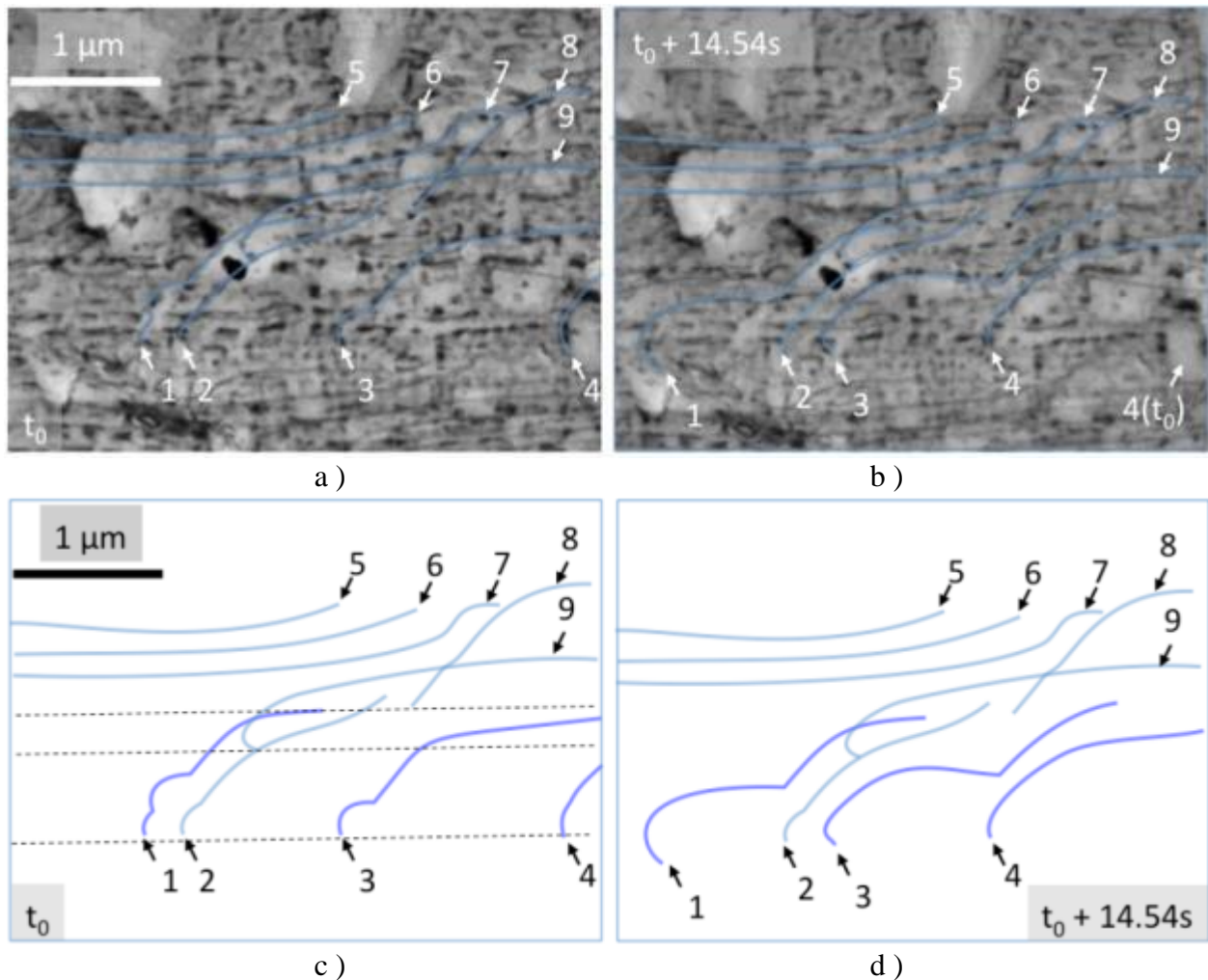
$$\tau = \frac{\mu * \|\vec{b}\|}{R_c} \quad \text{Equ. 5. 20}$$

où μ est le module de cisaillement du Si (68 GPa), et $\|\vec{b}\|$ le module du vecteur de Burgers des dislocations (ici, $b = 0,384$ nm). Lorsque les portions arrondies sont courtes, l'erreur faite sur la mesure de R_c et donc sur l'estimation de τ sont importantes. La contrainte résolue mesurée dans ce cas est de $124 \text{ MPa} \pm 40 \text{ MPa}$ avec R_c entre 0,16 à 0,315 avec une valeur plus probable de 0,21 μm .

Enfin, on peut aussi mesurer l'épaisseur de la lame à l'endroit où les dislocations glissent en connaissant le plan cristallographique concerné et l'écart entre les traces de glissement. Ici, les traces du plan (111), incliné de 47° par rapport à la surface de la lame MET, sont distantes de $Tr_p = 1 \mu\text{m}$ (Fig. 5.13). L'épaisseur de la lame est $e = Tr_p \tan(47^\circ) \approx 1.05 \mu\text{m}$. Cette valeur est très importante par rapport aux épaisseurs observées usuellement (100-300 nm typiquement pour la microscopie conventionnelle sur le Si). Elle explique le contraste diffus des tâches de diffraction de la Figure 5. 13 et nos difficultés à obtenir des images contrastées ainsi que plusieurs conditions décentes d'imagerie. Travailler dans des parties épaisses est cependant nécessaire car les surfaces (et donc les parties les plus fines de la lame) s'endommagent rapidement à haute température.

Une mesure plus exhaustive de la contrainte locale est effectuée sur la séquence suivante où une dislocation mobile est arrêtée par un empilement statique et où un supplément de contrainte remet en mouvement ces dislocations bloquées.

Le comportement collectif de la Figure 5. 15 est représentatif de ce qui se passe au voisinage d'un sous-joint où des sources de dislocations (non formellement identifiées) génèrent des empilements. Dans cette séquence, une dislocation "libre" et mobile (4) vient pousser un empilement formé par les dislocations 1-3 et entraîne leur mise en mouvement.



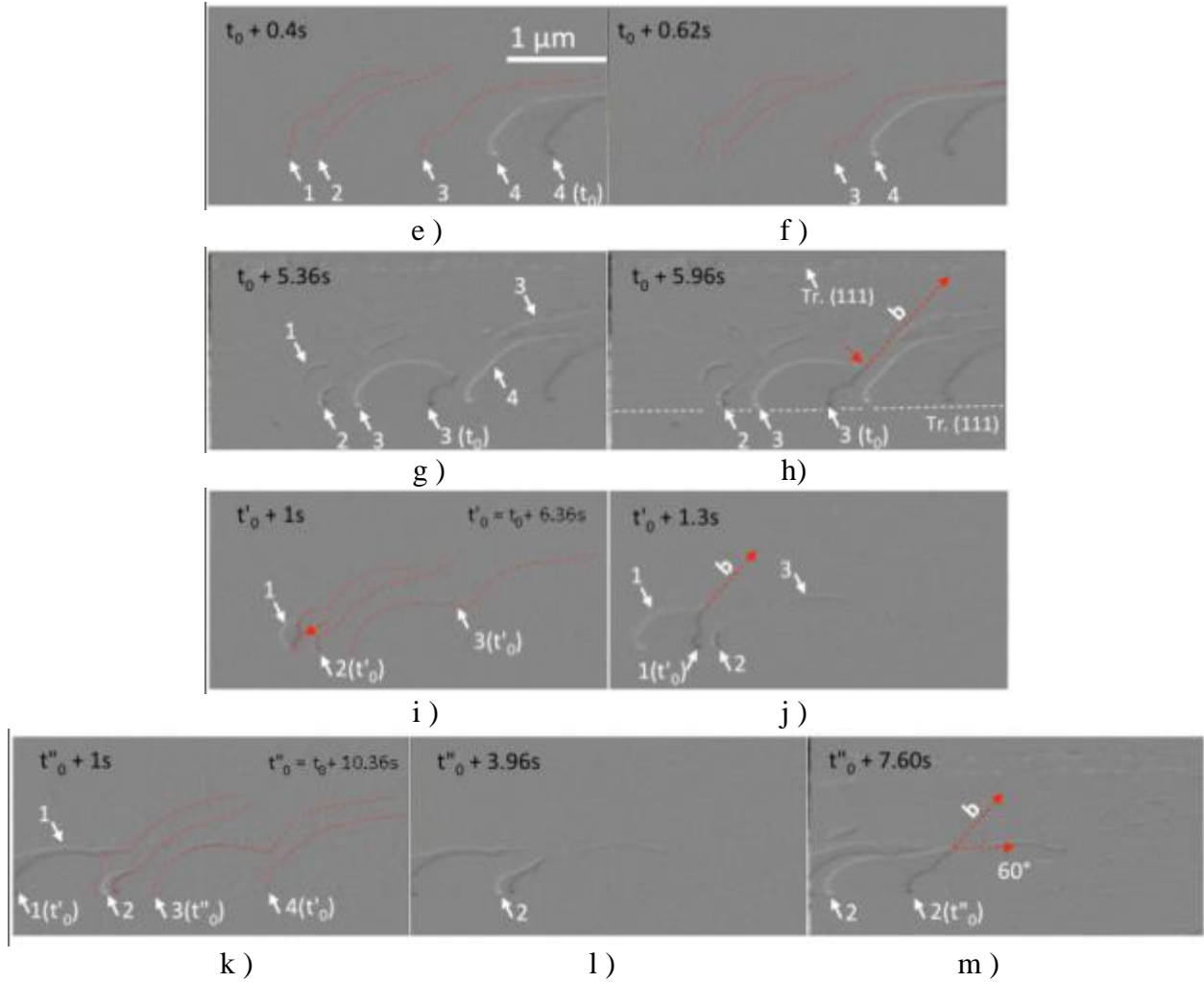


Figure 5. 15. Empilement de dislocations (1-3) ancrées par leur direction vis (indiquée $[-101]$ ou b) et poussées par une dislocation mobile (4) venant de la droite. $T = 760^\circ\text{C}$ $\vec{g} = \langle 3\bar{1}1 \rangle$. a), b) captures d'images issues de séquence vidéo montrant la configuration générale avant et après les principaux mouvements. Les dislocations 1-4 sont mobiles, les dislocations 5-9 ne bougent pas pendant cette séquence. Les images e-m sont des images superposées pour montrer les mouvements des dislocations 4 (e-f), 3(g-h), 1(i-j) et 2(k-m).

Les Figure 5. 15 a-d) montrent l'état initial de l'empilement des dislocations 1-3 à l'arrivée de la dislocation 4, puis environ 15 secondes plus tard quand la dislocation incidente 4 les a presque toutes décrochées. Sur les figures Figure 5. 15e-f), on voit la dislocation 4 qui arrive de la droite et se bloque à environ 150 nm, en position vis, de la dislocation 3. En utilisant la force exercée par la dislocation bloquée (3) sur la dislocation mobile (4):

$$\tau = \frac{\mu * \|\vec{b}\|}{2\pi d} \quad \text{Equ. 5. 21}$$

Avec $d = 150 \text{ nm}$, $\mu = 68 \text{ GPa}$ et $b = 0,384 \text{ nm}$, on aboutit à une contrainte résolue $\tau = 30 \text{ MPa}$.

Sous l'action de cette contrainte d'interaction et de la contrainte appliquée, la dislocation 3 se met en mouvement en créant une boucle (Figure 5. 15g-h) qui reste fixée à la partie vis de sa ligne (flèche rouge en pointillé sur Figure 5. 15h). Le fait que la ligne suive cette dislocation vis est une indication que cet ancrage est de type "super-cran", c'est à dire formé par le double glissement dévié d'une portion vis de sa ligne [Hirth92] (chapitre I Figure 1.15)

En négligeant l'interaction avec les dislocations 4 et 2 qui sont plus éloignées, on peut aussi appliquer l'équation 5.1 pour estimer la contrainte sur cette boucle à partir de son rayon de courbure. Ici, $R = 500 \text{ nm}$, et donc $\tau = 52 \text{ MPa}$.

Contrairement à ce qu'on pourrait attendre, la dislocation débloquée en suivant est la 1, en tête d'empilement, sur les Figure 5. 15i-j), puis enfin la dislocation 2 (Figure 5. 15k-m). Le fait de trouver des séquences de déblocage qui ne se produisent pas dans l'ordre de l'empilement n'est pas rare et est dû au fait que les ancrages ne sont pas tous identiques et n'opposent pas la même résistance au mouvement des dislocations. On peut par exemple noter que le désancrage de la dislocation 2 (Figure 5. 15i) s'effectue par une portion presque vis et accidentée, différant du mécanisme par super-cran précédent. Le nombre d'ancrages sur les dislocations présentes dans cet empilement, largement supérieur à ce qu'on a dans le Si Cz, est attendu à cause de la plus grande probabilité d'avoir des impuretés et des précipités sur les lignes de dislocations dans le mono-like. Comme rapporté dans le tableau 5.4, on n'observe cependant pas de différences de mobilité significatives entre des échantillons prélevés à deux hauteurs dans le lingot, et qui ont donc des quantités d'impuretés différentes.

Sur cette séquence de désancrage des dislocations, on peut voir que les boucles mobiles traînent des segments qui s'allongent selon la trace de glissement des dislocations (notamment en "haut" des micrographies). Cette direction est également proche de la direction à 60° du vecteur de Burgers (Figure 5. 15m).

La force de friction qui s'exerce sur la direction 60° des segments de dislocation est encore plus visible sur la séquence suivante (Fig. 5. 16).

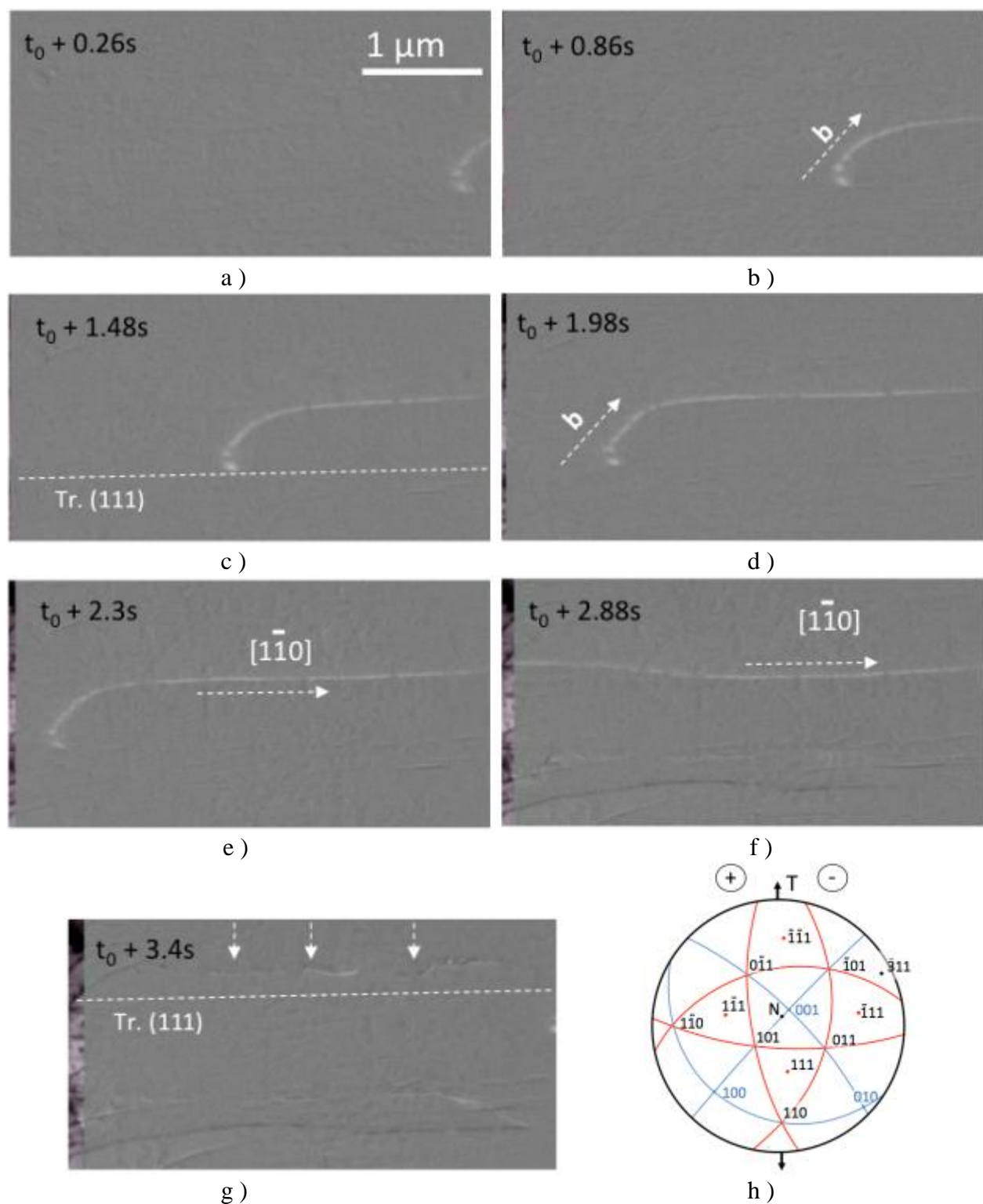


Figure 5. 16. Images extraites d'une séquence vidéo acquise à 760°C et superposées pour ne révéler qu'une seule dislocation mobile qui se déplace de la droite vers la gauche (a-d). La trace du plan de glissement (111) est indiquée sur c) et g). Noter l'alignement de la dislocation avec la direction $[-101]$ sur les segments courts (transverses à la lame MET) et avec la direction $[1-10]$ sur les segments longs (voir projection stéréographique correspondante sur h). Le vecteur diffraction utilisé est $\vec{g} = \langle \bar{3}11 \rangle$.

A l'aide d'images superposées, on isole ici une dislocation mobile qui se déplace de la droite vers la gauche. C'est toujours le même système de glissement activé: $[1-10](111)$. Le t_0 est pris juste avant que la dislocation entre dans la zone observée, à $t_0+0,26$ s (Fig. 5. 19a). Le mouvement est régulier jusqu'à $t_0 + 2,88$ s (Figure 5. 16f) avec une vitesse de $1,8 \mu\text{m/s}$. On voit que la partie vis de la dislocation (indiquée sur les Figure. 5. 19 b et d) traine un long segment d'orientation $[1-10]$, c'est à dire à 60° de la direction vis, qui est également proche de la direction des traces de glissement, parallèle à la surface de la lame. Sur la Figure 5. 16g) seul un léger contraste de la trace de glissement laissée par la dislocation qui est sortie de la lame est visible en haut de la micrographie. Ce mouvement de sortie de lame est favorisé par la contrainte appliquée et les forces images.

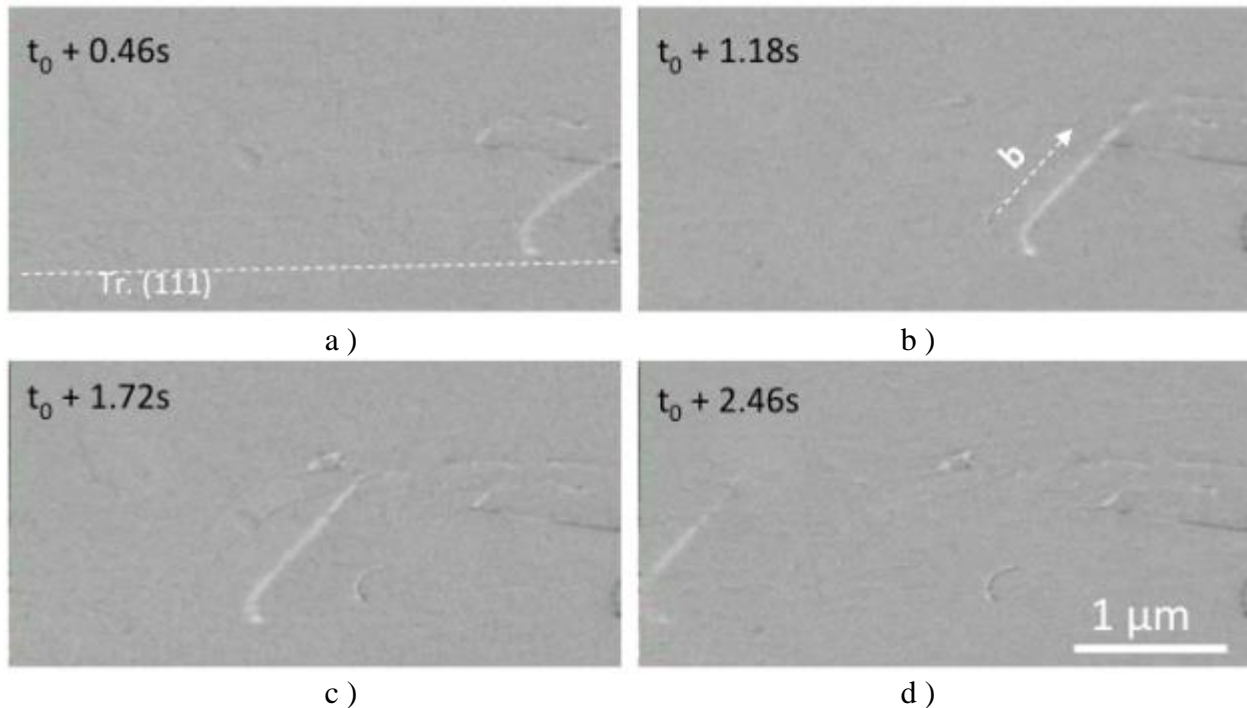


Figure 5. 17. Images extraites d'une séquence vidéo acquise à 760°C et superposées pour ne révéler qu'une seule dislocation mobile qui se déplace de la droite vers la gauche (a-d). La trace du plan de glissement (111) est indiquée sur c) et g). Noter le fort alignement de la dislocation avec la direction $[1-10]$ (direction vis) sur les segments courts (transverses à la lame MET). Le vecteur diffraction utilisé est $\vec{g} = \langle \bar{3}\bar{1}1 \rangle$.

La figure Figure 5. 17 montre une séquence similaire (prise une minute plus tard que celle de la figure 5. 16, dans les mêmes conditions de température et de contrainte) avec une dislocation isolée, mais sur laquelle la direction vis est plus marquée. La vitesse de cette dislocation plus rectiligne est sensiblement plus faible, de l'ordre de $1,3 \mu\text{m.s}^{-1}$.

Le résultat des expériences de mesure de vitesses de dislocations, effectuées à deux hauteurs dans le lingot ($h = 89$ et 152 cm), est présenté dans le tableau 5.4 :

Tableau 5. 4: Vitesses des dislocations parfaites mesurées à différentes températures

h (cm)	[O] at/cm ³	[Cs] at/cm ³	T(°C)	V(cm.s ⁻¹) (x 10 ⁻⁴)	τ (Mpa)	τ/V (x 10 ⁻⁶)
89	7.62 × 10 ¹⁶	3.68 × 10 ¹⁷	980	19,0	44	43,08
			800	2,7	48	5,63
			720	1,4	49	2,77
			690	0,3	87	0,39
152	5.02 × 10 ¹⁶	5.23 × 10 ¹⁷	800	3,9	110	3,57
			760	4,7	122	3,88
			700	2,1	122	1,72

Les contraintes appliquées aux dislocations sont proches de 50 MPa sauf pour un doublet température/hauteur. Pour chaque hauteur, la vitesse augmente avec la température ce qui suit l'activation thermique de la loi de mobilité (chapitre I).

À température équivalente, pour que la vitesse soit identique, il faut une contrainte plus importante à h=89 cm. La diminution de la quantité d'oxygène ou l'augmentation de la concentration de nitrure semble provoquer un adoucissement du silicium (c'est à dire une augmentation de la mobilité des dislocations). Cet effet est cependant dans la barre d'erreur des mesures de mobilité, qui dépendent beaucoup de la mesure des contraintes locales à partir des rayons de courbure des dislocations.

V.2.2.2. Implication de la mobilité des dislocations pour un cycle de refroidissement de lingot

Les vitesses obtenues sont comparées aux vitesses de la publication de [George87] (Figure 5.18) dans du silicium plus pur [Chaudhuri62;George79;Imai83;Patel76]. Chaque point correspond à une donnée du tableau 5.4. Pour la hauteur 152 mm, les vitesses sont légèrement plus importantes que celles données dans la publication. Pour la hauteur 89 mm, elles sont du même ordre, voire plus lentes. Compte tenu des barres d'erreurs importantes sur les mesures in-situ (contrainte locale, effets de lame mince et de longueur de dislocations...), on peut conclure que l'oxygène et le carbone n'ont que peu d'influence sur la vitesse des dislocations dans cette gamme de température. Cette vitesse reste principalement conditionnée par la contrainte de Peierls. Ceci est en accord avec [Yonenaga00;Yonenaga84] qui trouve que l'oxygène et les nitrures agissent comme durcisseur avant la mise en mouvement des dislocations, mais n'ont pas d'effet sur la vitesse. On pourra donc considérer que les vitesses mesurées dans du Si pur restent valides dans le cas du mono-like.

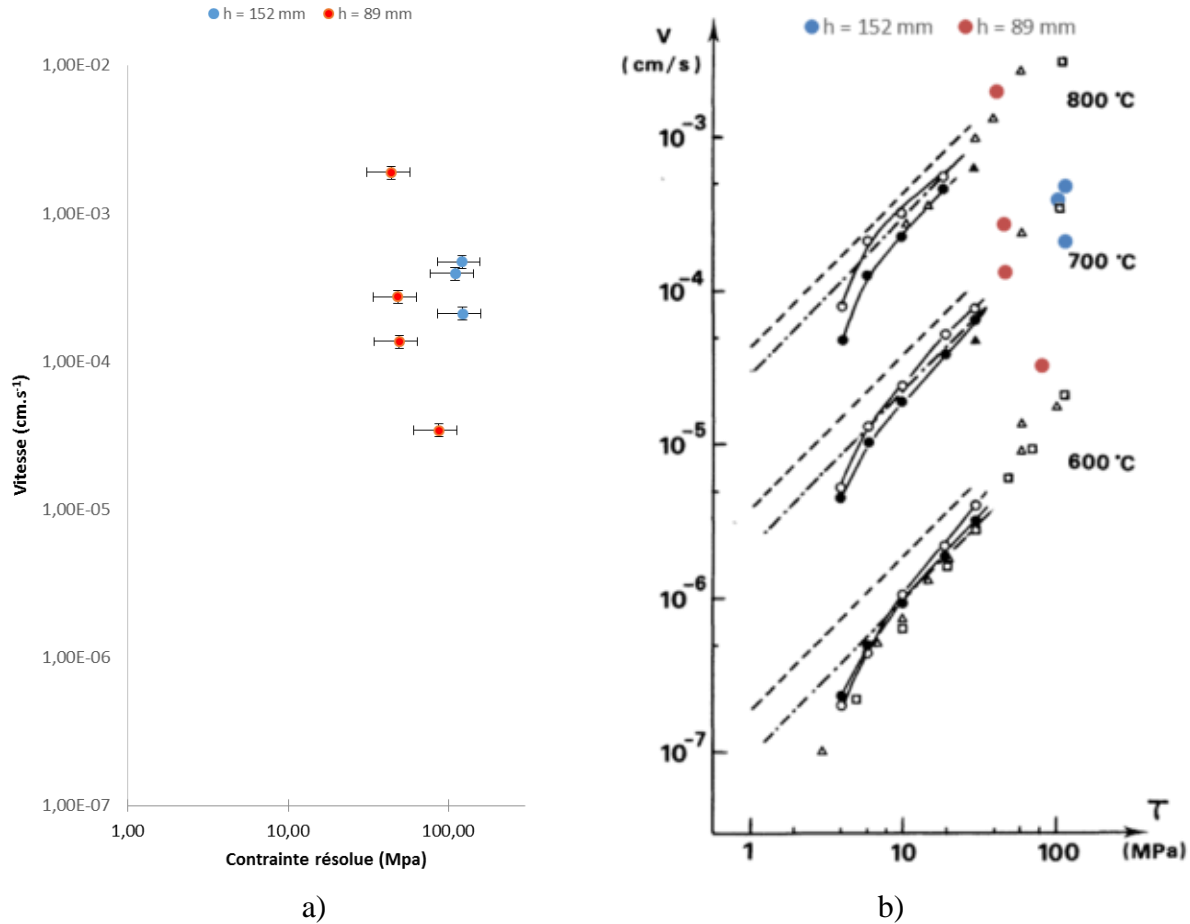


Figure 5. 18. Mobilité des dislocations mesurées en MET in-situ a) et comparaison de nos mesures de vitesses aux données de [George87]b).

Nous allons donc utiliser la vitesse de [George87] pour estimer de possibles libres parcours moyens pour les dislocations à une température et une contrainte données.

Par exemple, en considérant une température moyenne de 800°C et une contrainte de 5 MPa, qui est l'ordre de grandeur des contraintes trouvées dans le chapitre III, la mobilité des dislocations sera de 4×10^{-4} cm.s⁻¹ et il faudra 10 h pour que les dislocations fassent 15 cm soit la moitié d'un lingot. Cette durée peut paraître importante mais, pendant la phase de chauffe, la consigne passe au-dessus 800 °C au bout de 5 h et la reprise sur germe s'effectue aux alentours de 25 h de cycle. Les dislocations peuvent donc s'être homogénéisées. De même, le refroidissement commence à 40h et la consigne passe en dessous de 800°C à 50 h.

Du coup, pendant le refroidissement et la chauffe plus la fusion, les densités dans le lingot peuvent être totalement modifiées. Il est important de noter que [Dadzis16] en mettant des échantillons de silicium monolike sous contraintes a montré que, sous quelques dizaines de mégapascals, des glissements de dislocations pouvaient détruire une partie des amas de dislocations que l'on pourrait assimiler à nos sous-joints. Ce résultat semble contradictoire avec la nature des dislocations observées dans les sous-joints des lingots monolike d'orientation $\langle 100 \rangle$.

(chapitre IV) mais l'on peut supposer que la nature des dislocations formant un sous-joint et donc leur mobilité dépend fortement de la direction de croissance de chaque grain.

V.2.2.3. *Effet des impuretés sous la forme de précipités.*

Nous avons vu que la brique SUSI est transparente aux infrarouges à l'échelle d'une brique avec des résolutions spatiales de quelques centaines de microns. Elle contient donc peu d'amas de précipités ou de gros précipités ($> 100 \mu\text{m}$). Pourtant, pendant la préparation des lames minces pour la microscopie en transmission, des précipités ont été régulièrement trouvés. La figure 5.19 montre les deux types de précipités de type nitrure trouvés. L'image a) montre un précipité de nitrure de silicium cristallin de $25 \times 10 \mu\text{m}$. Ces précipités se forment dans la phase liquide ou au front et sont incorporés sous la forme de bâtonnets dans le lingot. Le second est un précipité amorphe formé par deux rubans emmêlés. L'origine d'un tel précipité est inconnue. Des analyses par dispersion d'énergie en rayons X (EDX) montrent des compositions typiques de 13% N et 86%Si (at%) pour ces précipités. Comme l'épaisseur de ces lames n'a pas été mesurée, ni la géométrie exacte de ces précipités déterminée, on ne peut conclure de façon quantitative sur la composition exacte de ces précipités.

Pour les deux types de précipités aucune dislocation n'a été trouvée dans leur environnement immédiat, ce qui signifie qu'ils ne constituent pas des obstacles importants pour les dislocations mobiles, et qu'ils ne génèrent pas de contraintes locales suffisantes (contraintes thermomécaniques par exemple) pour activer des sources de dislocations. Les précipités cristallins ont été les plus retrouvés. Ces précipités sont souvent plusieurs dans la lame et espacés de quelques micromètres. Dans certains cas, des dislocations sont trouvées à proximité, mais ne sont pas organisées sous la forme d'alignements de dislocations semblable à un empilement qu'aurait pu générer une source activée à proximité des précipités. On n'observe pas non plus de contraste typique de contrainte locale dans la matrice de Si qui entoure ces précipités observés à T_{amb} .

Lors d'une expérience in-situ, nous avons cependant constaté que ces précipités constituent bien des obstacles forts pour les dislocations. Sur la figure 5.19 c-d, un empilement de dislocations est dévié par un de ces précipités du plan de glissement $(-1-11)$ vers un plan (-111) .

Ce résultat est surprenant quand on regarde la littérature du domaine qui associe souvent précipités et amas de dislocations. Une explication possible tient en la nature des précipités, variable suivant leur morphologie [Søiland05] et leur nature [$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$].

Nous n'avons pas observé de précipités de SiC ni de précipités de nitrure de silicium décorés, de précipités SiC dans cette étude bien que les résultats FTIR de la concentration en carbone substitutionnel indiquent la formation de SiC (pas nécessairement au front) dans la phase liquide. Il serait intéressant de vérifier autour de précipités SiC sur d'autres lingots si les mêmes constats sont effectués ou s'ils peuvent constituer une source de dislocations pour le haut de lingot.

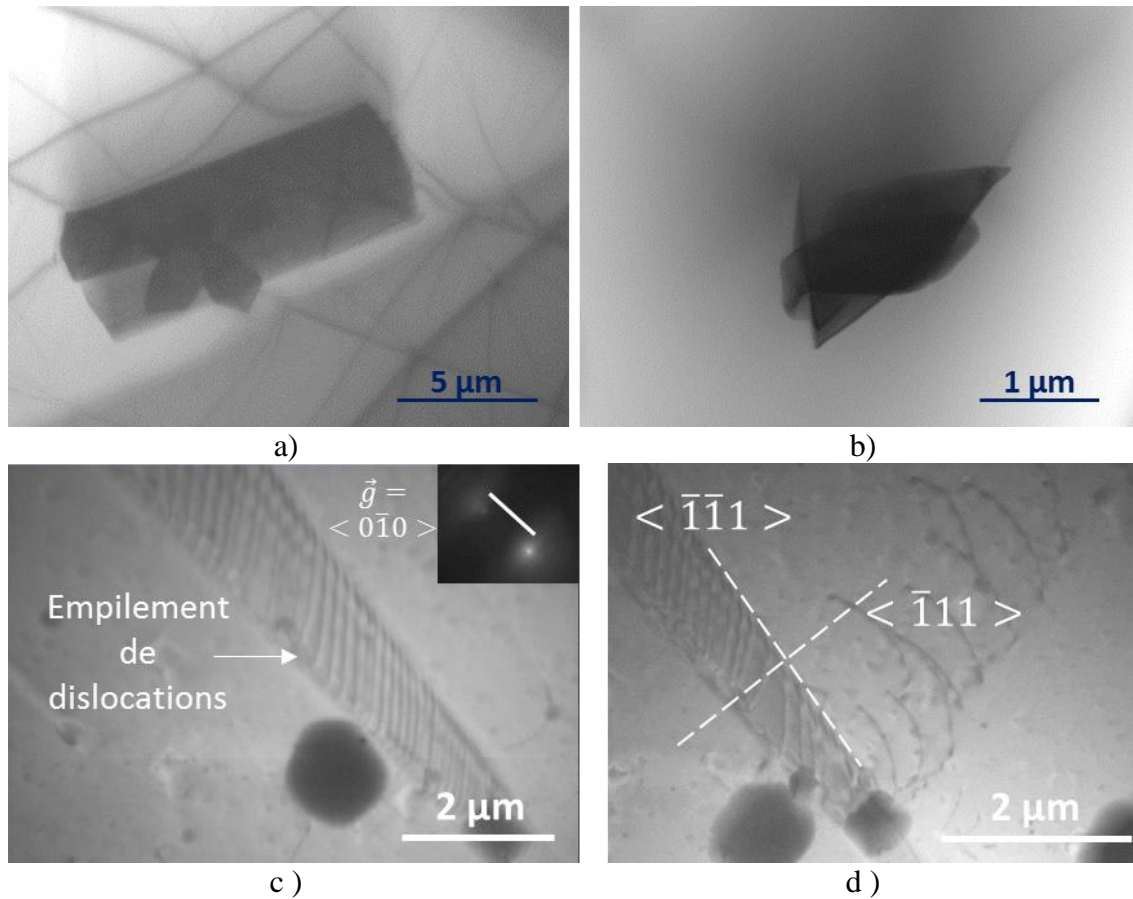


Figure 5. 19. Micrographies montrant des précipités de morphologies différentes, cristallins a) et amorphes b) ainsi que des images extraites d'une expérience de traction in-situ réalisée à 800°C où un empilement de dislocations glissant initialement dans un plan $\langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$ c) est dévié par un précipité de quelques centaines de nm de diamètre (forme carrée) vers le plan $\langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$ d). Cette déviation donne immédiatement le vecteur de burgers activé: $b = a/2[101]$.

V.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés spécifiquement à deux défauts étendus que sont les micromacles et les dislocations. Nous avons essayé de regarder l'influence des impuretés légères (oxygène, carbone et azote) sur leur comportement. Pour cela, nous avons adopté une méthode similaire à celle du chapitre IV, les figures d'attaque de tailles importantes pour quantifier les défauts à faible grandissement, puis des techniques MET pour obtenir des informations structurales à une échelle plus fine.

- Les défauts linéaires ont été identifiés comme des micromacles. Ce sont des macles dont l'épaisseur micrométrique reste quasiment constante en fonction de la hauteur du lingot.
- Ce ne sont donc pas des macles mécaniques mais des macles de croissance.
- Les micromacles sont des défauts qui se propagent à l'interface solide-liquide et s'étendent sur les plans de type $\{111\}$ en suivant la forme de l'interface solide-liquide et les directions $\langle 110 \rangle$.

Un résultat intéressant est que selon les sous-joints, la micromacle reste et modifie la forme du sous-joint ou disparaît. L'effet de la désorientation possible des sous-joints lors de l'interaction micromacles/sous-joints reste à approfondir. Nous formulons l'hypothèse d'une désorientation critique des sous-joints pour « absorber » ou non les micromacles à l'interface solide liquide.

Les dislocations ont été le deuxième défaut étendu étudié. Dans un premier temps, leur densité a été quantifiée ce qui permet de conclure que les dislocations du bruit de fond proviennent des contraintes thermomécaniques en début de refroidissement. Néanmoins, la forte densité de dislocations observées dans les germes et l'évolution de la densité de dislocations en bas de lingot pose toujours de nombreuses questions. Il semble souhaitable d'observer de manière similaire un plus grand nombre de lingots monolike avec des variations de procédés pour confirmer ou infirmer les hypothèses soulevées. A la suite de cette analyse, l'influence de la hauteur du lingot (chap III, lien contrainte/hauteur), de la vitesse de refroidissement de celui-ci ou encore des variations contrôlées de dopage à l'interface avec le germe paraissent être des paramètres d'étude intéressants.

Ensuite, nous avons étudié l'effet des impuretés légères (oxygène, carbone) en solution solide et de l'azote sous la forme de précipités sur la génération et la vitesse des dislocations. L'effet en solution solide a été étudié à deux hauteurs dans le lingot correspondant à deux compositions chimiques différentes. Ces deux positions montrent des comportements légèrement différents : les dislocations sont plus rapides en haut du lingot (plus de Cs, moins d'O_i) que dans la littérature et sont du même ordre en bas du lingot (moins de C_i et plus d'O_i). Ces données ne sont cependant pas suffisantes pour conclure sur l'effet des impuretés et mériteraient d'être plus affinées (mesures de contrainte plus précises dans des zones sans défaut, études d'émergence de dislocations).

Les quelques précipités que nous avons observés tendent à montrer que les impuretés sous cette forme ont un impact faible sur la génération ou le mouvement des dislocations dans le lingot. Lors des expériences de traction en MET in-situ, lorsque ces dislocations rencontrent un précipité de nitrure, celui-ci constitue cependant un obstacle fort. Les dislocations observées en MET in-situ étaient généralement émises à partir de sous-joints contenus dans la lame mince. Ces dislocations appartiennent à des systèmes de type $a/2[110](111)$ à fort facteur de Schmid. Nous n'avons pas réussi à déclencher plusieurs systèmes différents dans une lame pour pouvoir observer leur interaction et la création potentielle de sous-joints par formation de jonctions sessiles.

Bibliographie

- [Amaral De Oliveira16] V. Amaral De Oliveira, Thèse, (Grenoble, France) (2016).
- [Baker68] J.A. Baker, T.N. Tucker, N.E. Moyer, and R.C. Buschert, *J. Appl. Phys.* **39**, 4365–4368 (1968).
- [Benz79] K.W. Benz, and G. Muller, *J. Cryst. Growth* **46** (1979).
- [Caillard13] D. Caillard, *Acta Mater.* **61**, 2808–2827 (2013).
- [Chassagne11] M. Chassagne, M. Legros, and D. Rodney, *Acta Mater.* **59**, 1456–1463 (2011).
- [Chaudhuri62] A. Chaudhuri, J. Patel, and L. Rubin, *J. Appl. Phys.* **33**, 2736–2746 (1962).
- [Chen10] X. Chen, S. Nakano, and K. Kakimoto, *J. Cryst. Growth* **312**, 3261–3266 (2010).
- [Couret93] A. Couret, J. Crestou, S. Farenc, G. Molenat, N. Clement, et al., *Microsc. Microanal. Microstruct.* **4**, 153–170 (1993).
- [Dadzis16] K. Dadzis, H. Behnken, T. Bähr, D. Oriwol, L. Sylla, et al., *J. Cryst. Growth* (2016).
- [Durand99] F. Durand, and J.C. Duby, *J. Phase Equilibria* **20**, 61–63 (1999).
- [Ekstrøm15] K.E. Ekstrøm, G. Stokkan, R. Søndena, H. Dalaker, T. Lehmann, et al., *Phys. Status Solidi A* **212**, 2278–2288 (2015).
- [Fujiwara12] K. Fujiwara, *Int. J. Photoenergy* **2012**, 1–16 (2012).
- [Fujiwara07] K. Fujiwara, K. Maeda, N. Usami, G. Sazaki, Y. Nose, et al., *Scr. Mater.* **57**, 81–84 (2007).
- [Gao13] B. Gao, and K. Kakimoto, *J. Cryst. Growth* **384**, 13–20 (2013).
- [Gemperlova02] J. Gemperlova, A. Jacques, A. Gemperle, T. Vystavel, N. Zarubova, et al., *Mater. Sci. Eng. A* **324**, 183–189 (2002).
- [George79] A. George, and G. Champier, *Phys. Status Solidi A* **53**, 529–540 (1979).
- [George87] A. George, and J. Rabier, *Rev. Phys. Appliquée* **22**, 941–966 (1987).
- [Hirth92] J.P. Hirth, and J. Lothe, Krieger Publishing Company, (Malabar, Fla) (1992).
- [Imai83] M. Imai, and K. Sumino, *Philos. Mag. A* **47**, 599–621 (1983).
- [Jin08] Z.-H. Jin, P. Gumbsch, K. Albe, E. Ma, K. Lu, et al., *Acta Mater.* **56**, 1126–1135 (2008).
- [Jiptner14] K. Jiptner, B. Gao, H. Harada, Y. Miyamura, M. Fukuzawa, et al., *J. Cryst. Growth* **408**, 19–24 (2014).
- [Kohyama87] M. Kohyama, *Phys. Status Solidi B* **141**, 71–83 (1987).
- [Kohyama02] M. Kohyama, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **10**, R31 (2002).
- [Krause16] A. Krause, L. Sylla, and D. Oriwol, *Energy Procedia* **92**, 833–838 (2016).
- [Louchet93] F. Louchet, J. Pelissier, D. Caillard, J.P. Peyrade, C. Levade, et al., *Microsc. Microanal. Microstruct.* **4**, 199–210 (1993).
- [Mahajan73] S. Mahajan, and G. Chin, *Acta Metall.* **21**, 1353–1363 (1973).
- [Mendelson64] S. Mendelson, *J. Appl. Phys.* **35**, 1570 (1964).
- [Miyamura14] Y. Miyamura, H. Harada, K. Jiptner, J. Chen, R.R. Prakash, et al., *J. Cryst. Growth* **401**, 133–136 (2014).
- [Patel76] J. Patel, L. Testardi, and P. Freeland, *Phys. Rev. B* **13**, 3548 (1976).
- [Pfeiffer87] L. Pfeiffer, A.E. Gelman, K.A. Jackson, K.W. West, and J.L. Batstone, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1256 (1987).
- [Riberi-Béridot17] T. Riberi-Béridot, Aix-Marseille Université (2017).
- [Rudolph16] P. Rudolph, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **62**, 89–110 (2016).
- [Søiland05] A.K. Søiland, Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet (2005).
- [Taishi05] T. Taishi, X. Huang, I. Yonenaga, and K. Hoshikawa, *J. Cryst. Growth* **275**, e2147–e2153 (2005).

- [Tandjaoui13] A. Tandjaoui, N. Mangelinck-Noel, G. Reinhart, B. Billia, and X. Guichard, *Comptes Rendus Phys.* **14**, 141–148 (2013).
- [Williams08] D.B. Williams, and C.B. Carter, Springer, (New York) (2008).
- [Windisch90] D. Windisch, and P. Becker, *Phys. Status Solidi A* **118**, 379–388 (1990).
- [Yip76] V.F.S. Yip, and W.R. Wilcox, *J. Cryst. Growth* **36**, 29–35 (1976).
- [Yonenaga00] Yonenaga, *J. Phys. Condens. Matter* **12**, 10065 (2000).
- [Yonenaga84] I. Yonenaga, K. Sumino, and K. Hoshi, *J. Appl. Phys.* **56**, 2346 (1984).
- [Zhu11] Y. Zhu, X. Wu, X. Liao, J. Narayan, L. Kecskes, et al., *Acta Mater.* **59**, 812–821 (2011).

Conclusion générale

Conclusion

L'objectif de cette thèse était de comprendre l'origine et la nature des défauts cristallins dans le silicium monolike, avec un accent mis sur les sous-joints de grains qui ont démontré leur nocivité sur le rendement photo-électrique. L'ambition était de travailler à plusieurs échelles, de celle du lingot à celle du défaut individuel, ce qui a nécessité la mobilisation de plusieurs techniques de caractérisation.

Les résultats de chaque chapitre sont rapidement retracés puis regroupés dans un scénario qui explique en partie l'apparition et l'évolution de chacun des défauts étudiés au cours du procédé de fabrication des lingots monolike. Celui-ci est séparé en 4 étapes d'un cycle thermique: chauffe, fusion, solidification et refroidissement.

La modélisation des contraintes au cours d'un cycle thermique complet sur four G2 « concave » de l'INES a été présentée au **Chapitre III**. Une originalité forte de ce travail par rapport à la littérature préexistante est la tentative d'intégrer à la simulation la phase de fusion avec des hypothèses sur les propriétés de la charge (densité, hauteur, conductivité thermique). Un résultats est que des défauts peuvent résulter du choc thermique provoqué par du silicium liquide (à T_f) venu en contact avec la surface des germes plus froid en début de fusion. Les contraintes d'origine thermique seules ont été calculées au cours du temps dans la phase solide du silicium (germe en fusion et solide en solidification et refroidissement). Le maximum de celles-ci a été suivi sur 3 axes verticaux au centre, au milieu d'une face et à un coin du lingot. L'analyse de ces contraintes, toujours plus importantes sur les faces du lingot et minimales dans les coins, montre deux maximas: l'un en fin de chauffe (6.5 MPa) et l'autre en fin de cristallisation (15 MPa). La comparaison de la forme de l'interface solide liquide issue de notre modèle thermique à sa forme expérimentale obtenue par marquage chimique valide notre modèle thermique ainsi que les résultats de contraintes. Ces résultats, comparés aux contraintes critiques résolues (CRSS), montrent que des dislocations mobiles en quantité significative peuvent être générées par les gradients thermiques (i) dans les germes surtout aux faces latérales bien avant le début de la croissance et (ii) pendant la croissance sur toutes les positions radiales au moins sur la seconde moitié de la solidification. Les contraintes d'origine thermique simulées durant la phase de chauffe et de fusion ne semblent pas pouvoir expliquer de dégâts majeurs sur les germes à l'exception des faces latérales. Les conditions aux limites du germe ont été variées pour

correspondre à diverses interactions possibles du germe avec la charge et le creuset. Deux interactions mécaniques ressortent de cette étude (i) la liaison mécanique du germe à la charge pourrait significativement augmenter les contraintes subies par le germe pour toutes les positions radiales (ii) l'augmentation de contrainte résultant de l'indentation latérale des germes par des morceaux de charge dans un creuset déformable se limite au point d'indentation alors qu'elle peut affecter le cœur du germe dans le cas d'un creuset indéformable.

La longueur et la densité des sous joints, quantifiées dans le **Chapitre IV**, augmentent avec la hauteur dans le lingot et lorsqu'on s'éloigne du centre. De plus l'augmentation de la longueur de sous-joint croît de manière exponentielle avec la hauteur pour toutes les positions radiales. La désorientation portée par chaque sous-joint, augmente également (quelques dixièmes de degré par centimètres de hauteur), ce qui correspond à une densification des dislocations de croissance qui ne peuvent se propager qu'à l'interface solide-liquide et constituent la structure primaire des sous-joints. Celles-ci, de type $a/2\langle 110 \rangle$ sont de caractère coin, alignées selon l'axe vertical du lingot et sessiles. La structure totale des sous-joints est complétée par des dislocations qui ont vraisemblablement été mobiles car appartenant à des plans de glissement $\{111\}$ et qui sont venues réagir avec les dislocations sessiles de croissance. Malgré ces réactions, les sous-joints conservent une épaisseur quasi-monoatomique ce qui explique que les désorientations cristallines de part et d'autre se produisent de façon abrupte et non graduelle. En comparant les domaines de sous-joints révélés par photoluminescence à ceux révélés par attaque chimique, il apparaît que l'activité électrique est systématiquement plus importante au centre qu'en périphérie de domaines. Ce fait n'est pas expliqué pour le moment.

A l'inverse des sous-joints, des micromacles (macles d'épaisseur micrométrique), sans effet notable sur le rendement PV, se propagent exclusivement à l'intersection des plans $\{111\}$ et de l'interface solide-liquide, sans que leur épaisseur augmente significativement au cours de la croissance. Les observations du **Chapitre V** montrent qu'elles interagissent ponctuellement avec des sous-joints pour modifier leur propagation, sans que nous ayons pu déterminer une tendance claire sur l'annihilation ou la multiplication de ces derniers. L'innocuité des macles par rapport à l'effet photo-électrique vient aussi probablement du fait qu'elles contiennent peu de dislocations extrinsèques. Ceci reste à vérifier de façon plus systématique, mais les mesures de densité des dislocations isolées (bruit de fond) indiquent une décroissance jusqu'à une hauteur de 80 cm suivie d'une augmentation quel que soit la position radiale dans le lingot. Ces mesures montrent également l'impact très important des dislocations présentes dans les germes sur l'apparition des premiers sous-joints et leur structure finale. Enfin, des mesures in-situ de vitesse de dislocations sous contrainte indiquent que pour des contraintes de quelques dizaines de MPa, le libre parcours moyen des dislocations mobiles est largement supérieur aux tailles de sous-grains et ce jusqu'à des températures relativement basses, de l'ordre de 600 à 700°C. Ces mobilités semblent peu affectées par les variations de concentration de solutés tels que carbone, azote et oxygène, et sont comparables à celles trouvées dans le Si Cz. Les mesures de mobilité des dislocations dans le ML-Si montrent un comportement très proche des mesures de la bibliographie Cz. Ceci justifie pour l'avenir le fait de s'appuyer sur les données de mobilité des dislocations disponibles pour le Cz. Ces expériences in-situ ont aussi montré que les précipités avaient un rôle d'obstacle uniquement, alors que les sous-joints initialement présents dans la lame mince pouvaient émettre des dislocations mobiles et pas seulement servir de piège ou d'obstacle comme on le conçoit généralement.

Ces résultats permettent de construire un scénario de l'évolution et de l'implication de chaque défaut au cours du cycle thermique.

Chauffe

La température augmente progressivement dans la charge et le germe. En début de fusion, la contrainte de quelques MPa issue des gradients thermiques est suffisante pour provoquer la propagation et la multiplication de dislocations dans le germe à partir de ses surfaces imparfaites (Chap III). Toutefois, nos simulations montrent aussi que les contraintes thermiques dans un germe dont les surfaces sont mécaniquement libres ne sont significatives que sur les faces latérales du germe et ne permettent donc pas à priori de générer la densité de dislocations observée, relativement homogène et de l'ordre de 10^5 cm^{-2} (Chap V). De même, les contraintes thermiques seules n'expliquent pas les alignements de dislocations très denses formant les précurseurs des sous-joints (Chap IV).

Fusion

En début de fusion, la charge se densifie en fondant par sa partie supérieure. La hauteur de la charge diminue conjointement aux flux thermiques radiaux vers le silicium. Nous avons prouvé que les contraintes thermomécaniques résultantes diminuent au cours de cette étape. Durant la fusion, le liquide en fusion peut couler et provoquer un choc thermique sur les germes. De plus, ces gouttes vont solidifier au contact du germe plus froid et peuvent solidariser la charge avec le germe ce que nous avons simulé par la jonction mécanique des déformations du germe avec la charge fictive. Un tel mécanisme provoquerait des contraintes importantes et homogènes plus compatible avec nos observations (Chap III & V). Au-delà du bruit de fond de dislocations ; les conditions aux limites mécaniques des germes et le choc thermique peuvent être des sources de déformations locales importantes et mener à des précurseurs de sous joints en périphérie de germes et en centre de germe respectivement. De même, les premiers morceaux de silicium peuvent localement indenter les germes sur lesquels ils sont posés et dont la limite d'élasticité diminue avec la température. Dans les deux cas (gouttes, indentations) on s'attend à une densité et une organisation de dislocations très inhomogène. L'homogénéité des structures de dislocations observées post-mortem dans les germes interroge. Il est envisageable qu'elles soient directement issues de la phase de fusion. En fin de fusion, la contrainte faible et la température importante pourraient aussi provoquer leur réorganisation en cellules pour diminuer leurs énergies.

Reprise sur germe

Au début de cette étape, les dislocations dans le germe sont possiblement organisées en cellules avec une densité proche de la densité post-mortem lorsque la fusion du germe est initiée. Une forte différence de densité de dislocations à l'interface germe/croissance est observée. Il est possible que les variations abruptes de concentrations soient associées à ce constat. Néanmoins, l'absence de mur de dislocations de type « misfit » à l'interface ne plaide pas pour ce scénario. Pour les sous-joints, l'étape de la reprise semble cruciale (Chap IV) puisque certains regroupements importants de dislocations sous forme d'alignements sont repris pour former les premiers sous-joints.

Solidification

Au cours de cette étape, les contraintes thermiques augmentent progressivement avec la hauteur de solide. Les sous-joints et les micromacles évoluent presque indépendamment.

Les dislocations qui constituent la structure principale des sous-joints se propagent de façon stable à l'interface solide liquide formant des alignements de dislocations perpendiculaires à cette interface. Ces dislocations sont sessiles et peuvent difficilement bouger par glissement. Au voisinage de la température de fusion, elles peuvent cependant s'écarter les unes des autres par montée sous l'effet de la répulsion élastique. Cela ne ferait cependant que diminuer la désorientation du sous-joint, ce qui n'est pas observé. D'autres dislocations sont également présentes dans les sous-joints et leur configuration montre qu'elles sont mobiles, sans doute jusqu'en fin de solidification (démonstré par les expériences in-situ) et piégées jusqu'en fin de cycle par les sous-joints qui servent alors d'obstacle. Si ce phénomène se produit au voisinage de l'interface, il peut potentiellement augmenter la désorientation des sous-joints jusqu'en haut du lingot.

Nos observations des sous joints incluent (i) leur extension à partir de sites de sous-joints préexistants caractérisés par figures d'attaque chimique (Chap IV), leur croissance exponentielle sur toute la hauteur lingot sans lien apparent avec la densité de dislocations du bruit de fond (Chap IV), leur comportement de source observée par TEM à 900°C sous contrainte (Chap V) et la densité faible de dislocations mobiles piégées dans ces domaines. Ces observations laissent penser que d'autres phénomènes sont envisageables pour la multiplication des sous-joints : soit la multiplication directe au front des dislocations composant les sous-joints (sessiles), soit de manière plus complexe l'émission de dislocations mobiles à partir des sous-joints préexistants et leur réorganisation en sous-joints par interaction entre dislocations appartenant à des plans différents.

Pour les micromacles, après un régime transitoire, elles commencent à apparaître au front de solidification et à se propager à l'interface dans les plans {111}. Leur élargissement est alors limité par les directions de types $\langle 101 \rangle$ (ou $\langle 011 \rangle$) et la courbure de l'interface solide/liquide.

Refroidissement

En début de refroidissement en phase solide, les contraintes ont atteint leur maximum. Elles peuvent se relaxer car les dislocations restent mobiles dès lors que la contrainte locale surpasse la limite d'élasticité. Nous avons montré que le libre parcours des dislocations même en dessous de 800°C peut être de plusieurs centimètres, donc largement au delà des tailles des structures existantes (cellules, sous-joints). Si les densités de dislocations sont faibles, elles pourront donc se déplacer jusqu'à s'arrêter dans des zones où la contrainte locale devient trop faible et les densités observées donneront une image des zones de faibles contraintes. Si les densités sont suffisantes pour que les dislocations interagissent entre elles, on observe du durcissement classique et une cartographie de densité de dislocations dans le produit fini plus forte dans les zones les plus contraintes. Cette approche est celle généralement reprise dans la littérature. Nos observations montrent cependant peu d'interactions dislocations-dislocations, ou dislocations macles. Seules les interactions dislocations mobiles-sous-joints sont systématiques.

Une réorganisation des dislocations en cellules est donc possible, de façon similaire à ce que nous avons envisagé pour le germe. Cependant, si cette réorganisation se produisait à forte contrainte et faible température, les mécanismes seraient potentiellement différents (prévalence

du glissement sur la montée des dislocations), et les structures générées également. On pourrait ainsi construire des domaines de sous-joints dont le cœur serait développé à haute température et habillé en périphérie par les dislocations mobiles du refroidissement.

Perspectives :

Nature de l'interface solide <100>/liquide

Nos observations des micromacles interrogent sur la formation de facettes au front solide/liquide loin de toute source évidente de sillons de joints de grains ou d'interface triple liquide/solide/gaz. La présence de facettes au front ou non pourrait être un élément important lors de la formation des défauts. Un lien éventuel avec des précipités d'éléments légers pourrait être recherché. De plus, nous formulons l'hypothèse que des sous-joints de très faible énergie peuvent ne pas se propager au travers de la macle. Ce serait un mécanisme pouvant améliorer le matériau au cours de la croissance.

De même, nos discussions associées à la multiplication des sous-joints indiquent un rôle important de l'interface solide/liquide. L'étude théorique ou expérimentale in-situ des interactions sous-joints/interface S/L semble nécessaire à une compréhension plus fine des mécanismes de multiplication des dislocations aux sous-joints.

Augmentation de désorientation et complexification des sous-joints avec la hauteur

Le processus d'augmentation de la désorientation des sous-joints avec la hauteur reste à valider. A l'échelle d'une lame MET, les dislocations qui constituent la structure des sous-joints ne dévient pas de l'axe [001] de croissance. Les événements qui conduisent à de possibles déviations, multiplications ou densifications sont peut-être plus rares. Pour cela, le suivi d'un sous-joint sur des tranches verticales en MET peut être une option pour observer une dislocation provenant d'un plan de glissement s'aligner dans la direction <001> à l'approche d'un sous-joint ou une réaction qui ferait dévier significativement les dislocations primaires. A l'échelle macroscopique, ce suivi vertical des désorientations locales sur un domaine de sous-joints, très complexe en apparence, peut aussi permettre de mieux comprendre les mécanismes mis en œuvre. Une différence de mécanisme de structuration entre le cœur des domaines de sous-joints (électriquement actifs) et leur périphérie (neutre) pourrait aussi être étudiée à petite échelle (Topographie X, MET). Si les recombinaisons en dislocations de Lomer (reconnues responsables de l'activité électrique des sous-joints) se produisent lors de la croissance, mais pas lors du refroidissement, on aurait là un début d'explication de la différence d'activité électrique et la validation d'un scénario où les domaines de sous-joints se construisent à différentes contraintes et températures, avec des structures sensiblement différentes.

Amélioration de la qualité des germes à la reprise

Du point de vue pratique, ces travaux indiquent que la phase de chauffe, de fusion ainsi que les méthodologies de pavage des germes ont des effets importants sur la formation potentielle des précurseurs de sous-joints dans les germes. Notamment, il serait intéressant d'étudier la densité et la structure des dislocations dans le germe dans le cas de reprise sur germe

interrompue, c'est-à-dire avec reprise sur la charge juste au-dessus du germe. De même, il serait possible de tester différentes variantes de chimies de germe et de charge dans le but de créer une barrière plus efficace aux dislocations du germe. Trouver des moyens pratiques des diminuer les contraintes thermiques au cours de la chauffe semble aussi profitable. Surtout, pour les précurseurs de sous-joints, des études expérimentales sur les effets des conditions aux limites mécaniques appliquées aux germes enrichiraient ces travaux. Le pavage du fond de creuset doit également être pensé en terme de contraintes possibles entre les différents germes, leur arrêtes et les faces sur lesquelles sont déposées les premier morceaux de charges.

Résumé de la thèse

Le silicium monolike (ML), est un matériau obtenu par croissance dirigée sur des germes monocristallins et dédié aux applications photovoltaïque. Cette thèse se concentre sur la qualité structurale de ces cristaux de plusieurs centaines de kilogrammes et qui contiennent des défauts dont certains affectent particulièrement le rendement solaire. Le but est de comprendre les mécanismes d'apparition et de multiplication de ces défauts pour pouvoir à terme les inhiber.

Comme le développement de sous-joints de grains (SJG), principaux responsables des pertes de rendements photovoltaïques, est potentiellement lié aux contraintes thermomécaniques qui se développent au cours du cycle de fabrication, nous avons simulé numériquement les températures d'un four contenant un lingot sur un cycle complet (fusion, croissance, refroidissement). A partir des valeurs de températures, nous avons pu établir une cartographie des contraintes thermomécaniques ainsi que leur évolution temporelle.

En parallèle, nous avons utilisé plusieurs techniques de caractérisations structurales et électriques pour analyser les défauts cristallins et leur répartition dans le lingot, et ce à différentes échelles. Au cours du cycle, un premier maximum de contrainte en fin de chauffe génère des dislocations et des précurseurs de SJG dans le germe, le second en fin de solidification / début de refroidissement mène à l'organisation finale des dislocations du bruit de fond présentes dans tout le lingot. Une fois les SJG apparus, ils s'étendent latéralement au fur et à mesure de la progression de l'interface solide-liquide.

Ces sous-joints ont une structure constituée de dislocations sessiles et verticales, qui suivent le front de solidification mais également de dislocations mobiles qui viennent se bloquer sur cette structure préexistante. L'intégration de ces dislocations mobiles, qui peut se produire juste après le passage du front ou au cours du refroidissement augmente la désorientation des SJG. Au cours d'essais de traction en microscopie électronique en transmission *in-situ*, nous avons déterminé que ces SJG sont stables à haute température et peuvent agir comme sources de dislocations. Celles-ci semblent avoir des mobilités similaires à celles établies dans le silicium Cz.

Les micromacles sont un autre défaut cristallin très commun au Si ML. Nous avons établi leur innocuité intrinsèque par rapport aux pertes de rendement photoélectrique, leur faible interaction avec les SJG et dislocations et le fait que ce type de défaut est exclusivement généré à l'interface solide-liquide.

Summary

Monolike silicon (ML Si), is a material obtained by directional solidification on monocrystalline seeds and dedicated to photovoltaic applications. This thesis focuses on the structural quality of these crystals of several hundred kilograms that contain defects that potentially affect the photoelectric yield. The goal is to understand the mechanisms by which these defects nucleate and multiply in order to inhibit them.

Since the development of sub-grain boundaries (SGB), which are the main factors for the losses of photovoltaic yields, is potentially related to the thermomechanical stresses that develop during a thermal cycle, we simulated numerically the temperatures of an oven containing an ingot over a complete cycle (fusion, growth, cooling). From the temperature values, we were able to establish a map of the thermomechanical stresses as well as their temporal evolution.

In parallel, we used several structural and electrical characterization techniques to analyze crystalline defects and their distribution in the ingot at different scales. During the cycle, a first maximum of stress at the end of the heating stage generates dislocations and precursors of SGB in the seed. The second stress maximum at the end of solidification / start of cooling stage leads to the final organization of background dislocations present in the whole ingot. Once the SGB appear, they extend laterally as the solid-liquid interface progresses. These SGB have a structure consisting of sessile and vertical dislocations, which follow the solidification front and also mobile dislocations that interact with this pre-existing structure. The integration of these mobile dislocations, which can occur just below the solid-liquid interface or during cooling, increases the misorientation of the SGB. During in-situ tensile tests in the transmission electron microscope, we determined that these SGB are stable at high temperature and can act as dislocation sources. These dislocations seem to have mobility comparable to those established in Cz-Si.

Microtwins are another very common crystalline defect in ML Si. We have established their intrinsic harmlessness with respect to photoelectric efficiency losses, their weak interaction with SGB and dislocations and the fact that this type of defect is exclusively generated at the solid-liquid interface.